SYNTHESEN UND STRUKTUREN VON ACYCLISCHEN UND CYCLISCHEN VERBINDUNGEN DER 5. UND 6. HAUPTGRUPPE MIT PERFLUORALKYLGRUPPEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Diplom-Chemiker Joachim Lucas
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 1984

SYNTHESEN UND STRUKTUREN VON ACYCLISCHEN UND CYCLISCHEN VERBINDUNGEN DER 5. UND 6. HAUPTGRUPPE MIT PERFLUORALKYLGRUPPEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Diplom-Chemiker Joachim Lucas
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 1984

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan	Prof. Dr. E. Fries
1. Gutachter	Prof. Dr. H. Bock
2. Gutachter	Prof. Dr. H. W. Roesky
Tag der mündlichen Prüfungen	12. Juli 1984
Tag der Promotion	12. Juli 1984

Seh ich die Werke der Meister an,
So seh ich das, was sie getan;
Betracht ich meine Siebensachen,
Seh ich, was ich hätt sollen machen.

J. W. von Goethe

Für Marion und
meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky im Institut für anorganische Chemie der Georg-August-Universität in Göttingen in der Zeit von Februar 1981 bis Februar 1984 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky,

danke ich an dieser Stelle für seine großzügige Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit sowie für wertvolle Anregungen und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523703_0022

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B.	Hexafluoraceton (HFA), Eigenschaften und Reaktivität	4
C.	Basenkatalysierte Reaktionen von HFA mit Nitrilen der V. Hauptgruppe	6
	1. Reaktionen von HFA mit Cyanophosphanen	6
	2. Reaktion von HFA mit $As(CN)_3$	13
	3. Reaktion von HFA mit $Sb(CN)_3$	16
	4. Diskussion zum Reaktionsverlauf	17
	5. Diskussion der Spektren der Verbindungen 1 - 4	20
	6. Allgemeiner experimenteller Teil	25
	6.1. Darstellung der Verbindungen 1 - 4	26
D.	Basenkatalysierte Reaktionen von HFA mit Nitrilen der VI. Hauptgruppe	29
	1. Reaktionen von HFA mit $S(CN)_2$ und $Se(CN)_2$	29
	2. Derivate des Phosphor- und Arsentrithiocyanats	31
	3. Diskussion der Spektren der Verbindungen 5 - 8	38
	4. Darstellung der Verbindungen 5 - 8	43
E.	Nucleophile Additionsreaktionen von NCS^- und $NCSe^-$ an HFA	46
	1. Abbau von NCS^- durch HFA	46
	1.1. Hydrolyse von $(CF_3)_2C{=}NC(CF_3)_2ONa$ 9	50
	2. Deoxigenierung von Hexafluoraceton durch NCS^-	53
	3. Reaktion von $NCSe^-$ mit Hexafluoraceton	56
	4. Diskussion der Spektren der Verbindungen 9 - 12	57
	5. Darstellung der Verbindungen 9 - 12	62

Seite

F. Reaktionen von perfluoralkylsubstituierten Silylaminophosphanen und -arsanen 66

1. Darstellung und Eigenschaften der Ausgangsverbindungen 66

2. Halogenierung der Silylaminophosphane 13 und 14 68

2.1. Pyrolyse der Monophosphazene 16a,b und des Diazadiars(V)etidins 19 71

2.2. Diskussion der Spektren der Verbindungen 13 - 21 77

2.3. Darstellung der Verbindungen 13 - 21

3. $(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ - Bausteine für PN_3S_2-Ringe 85

3.1. Zersetzung von $(CF_3)_2PN_3S_2$ 92

3.2. Diskussion der Spektren der Verbindungen 22 - 24 97

3.3. Darstellung der Verbindungen 22 - 24 99

G. Zuammenfassung 101

H. Literaturverzeichnis 106

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Darstellung von elementarem Fluor durch Moissan [1,2] im Jahre 1886 wurde mit großer Anteilnahme zur Kenntnis genommen. Moissan selbst gab zahlreiche Beispiele für das extreme Reaktionsvermögen des Fluors [3,4]. Dennoch bedienten sich in der Folgezeit nur wenige Chemiker dieses aggressiven Elementes, da es für die üblichen Umsetzungen zu reaktionsfähig sei. Die meisten organischen Verbindungen z.B. werden - oft explosionsartig - zu CF_4 abgebaut. Während der Jahre 1940 bis 1945 erhielt die Chemie des Fluors und seiner Verbindungen einen erheblichen Auftrieb. In Zusammenhang mit der Handhabung des ebenfalls sehr reaktionsfähigen Uranhexafluorids [5] wurden widerstandsfähige Kühlflüssigkeiten, Öle, Schmier- und Dichtungsmittel gesucht. Dies führte zur Entwicklung der monomeren und polymeren Fluorkohlenwasserstoffe und der industriellen Produktion von Fluor [6].

Etwa zur gleichen Zeit wurde über die erstmalige Darstellung zweier Verbindungen berichtet, die für die synthetische Chemie interessante Möglichkeiten eröffnen sollten: das Hexafluoraceton [7] und das Trifluoriodmethan [8-10]. Mit diesen beiden Verbindungen sind dem Chemiker Moleküle in die Hand gegeben, mit denen Trifluormethylgruppen auf einfache Weise in anorganische, organische und metallorganische Verbindungen eingebaut werden können.

Welche Vorteile bringt ein Ersatz von CH_3 durch CF_3 ? Die Trifluormethylgruppe übt einen extrem starken -I-Effekt auf ihre

Umgebung aus. Da die van der Waals Radien von Wasserstoff und Fluor jedoch recht ähnlich sind (r_H=110pm, r_F=135pm) [11], geschieht dies ohne merkliche sterische Konsequenzen. Im CF_3I z.B. ist das Iod positiv polarisiert und die alkalische Hydrolyse ergibt Hypoiodit und Fluoroform [12]. Im Hexafluoraceton ist die Elektronendichte am Sauerstoffatom so weit herabgesetzt, daß nicht einmal im supersauren Medium FSO_3H-SbF_5-SO_2 eine Protonierung zu erzwingen ist [13]. Die Reaktivität funktioneller Zentren kann somit stark beeinflußt werden.

Als ausgesprochen erfolgreich für die chemische Synthese hat sich das Prinzip der "sterischen" Stabilisierung erwiesen.Die Darstellungen des Tetrakis-t-butyl-tetrahedrans [14], des Tetramesityldisilens [15], sowie Verbindungen der schweren Elemente der V. Hauptgruppe mit Doppelbindungen [16-18] sind eindrucksvolle Belege dafür.

Mit der Einführung der stark elektronegativen Trifluormethylgruppe lassen sich ansonsten instabile Spezies dagegen "elektronisch" stabilisieren (z.B. kleine Ringe [19], Valenzisomere des Benzols [20,21]).

Trifluormethylderivate zeigen häufig gegenüber ihren unsubstituierten Analoga eine erhöhte pharmakologische Aktivität. Die Forschungstätigkeiten in dieser Richtung finden ihren Niederschlag in der zahlreichen neueren Patentliteratur über CF_3-substituierte Heterocyclen mit den unterschiedlichsten pharmakologischen Wirkungen [22].

Die diskutierten Beispiele zeigen die Bedeutung und das Interesse, das der Trifluormethylgruppe als Substituent mit ungewöhnlichen Eigenschaften entgegengebracht wird.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Wege zur Darstellung CF_3-substituierter heterocyclischer Verbindungen mit Elementen der V. und VI. Hauptgruppe beschrieben und deren Eigenschaften und Strukturen diskutiert. Als einfache fluorhaltige Bausteine wurden Hexafluoraceton $(CF_3)_2C=O$, sowie die aus CF_3I zugänglichen Aminophosphane und -arsane, $(CF_3)_2P-N(SiMe_3)_2$ und $(CF_3)_2As-N(SiMe_3)_2$, eingesetzt.

Außerordentlich hilfreich zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen ist die ^{19}F-NMR-Spektroskopie. ^{19}F besitzt einen Kernspin von 1/2, ist ein Reinelement und die kernmagnetische Empfindlichkeit ist vergleichbar mit ^{1}H. Bei einem Resonanzbereich von fast 100 ppm für die Signale der Trifluormethylgruppe lassen sich Änderungen in der chemischen Umgebung jedoch wesentlich besser erkennen. ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Messungen vervollständigen die kernmagnetischen Resonanzmethoden. Von mehreren Verbindungen wurden die Strukturen röntgenographisch bestimmt. Hierbei wird ein Nachteil der CF_3-Gruppe deutlich, ihre hohe thermische Beweglichkeit, die die Qualität der Röntgenstrukturanalyse erheblich mindern kann. Grundsätzlich läßt sich dieser Nachteil jedoch durch Tieftemperaturmessungen ausgleichen.

B. Hexaflouraceton (HFA), Eigenschaften und Reaktivität

Hexafluoraceton wurde erstmals 1941 von Bigelow [7] in geringen Ausbeuten durch direkte Fluorierung von Aceton dargestellt. Es blieb jedoch bis in die 60er Jahre eine Laborkuriosität. Zu dieser Zeit nahmen in den USA die Allied Chemical Corporation sowie Du Pont de Nemours and Company die Produktion im Pilot-Maßstab auf. Die Darstellung kann auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt werden, durch Oxidation von Perfluorolefinen oder durch Chlor-Fluor-Austausch an geeigneten Katalysatoren mit HF.

$$(CF_3)_2C{=}CF_2 \xrightarrow{KMnO_4} \quad [23]$$

$$CF_3CF{=}CF_2 \longrightarrow CF_3\overset{O}{\overset{/\backslash}{C}}F{-}CF_2 \xrightarrow{24\text{-}26)} F_3C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CF_3 \xleftarrow{HF} Cl_3C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CCl_3 \quad 27,28)$$

$$CF_3CF{=}CF_2 \longrightarrow \begin{matrix} F_3C & & CF_3 \\ & S\times S & \\ F_3C & & CF_3 \end{matrix} \xrightarrow[NO,NO_2]{29,30)}$$

Mit -27°C liegt der Siedepunkt um 84°C niedriger als der von Aceton, eine Folge der fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen.
Die chemischen Eigenschaften von Hexafluoraceton unterscheiden sich drastisch von denen seines fluorfreien Analogen. Der starke -I-Effekt der elektronegativen Fluoratome hat eine extrem elektronenarme Carbonylgruppe zur Folge. Daher ist HFA sehr stabil gegenüber einem Angriff von elektrophilen Reagenzien und kann selbst aus konzentrierter Schwefelsäure herausdestilliert werden. Erwartungsgemäß ist der Carbonylkohlenstoff jedoch ein äußerst reaktives Zentrum für einen nukleophilen Angriff.

Hexafluoraceton ist thermisch stabil. Bis 300°C ist die Zersetzung zu vernachlässigen. Ab 550°C zerfällt es in Hexafluorethan und CO, über 600°C entstehen außerdem noch Trifluoracetylfluorid und Perfluorisobutylen [31]. In der Polymerchemie findet Hexafluoraceton Verwendung als Copolymer oder zur Modifizierung polymerer Substrate. Es bildet selbst kein Homopolymer. Die Literatur bis 1967 ist in einem ausführlichen Übersichtsartikel von Krespan und Middleton [32] zusammengefaßt.

Auch die spektroskopischen Daten spiegeln die Besonderheiten dieses Moleküls wider. Die starke Absorption der C-O-Valenzschwingung im IR-Spektrum liegt bei 1807 cm^{-1} [33], einem extrem hohen Wert. Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist die Resonanzfrequenz des Carbonylkohlenstoffs von HFA mit δ=173 ppm um 31 ppm zu höherem Feld verschoben als im Aceton (δ=204 ppm) [34]. Der induktive Effekt der Fluoratome kompensiert den Elektronenzug des Carbonylkohlenstoffs und führt zur erhöhten Abschirmung des Kohlenstoffkerns. Das ^{19}F-NMR-Spektrum von HFA in CCl_4 als Lösungsmittel zeigt ein Resonanzsignal bei -76.0 ppm relativ zu $CFCl_3$ [35].

Die Struktur des Moleküls wurde in der Gasphase durch Elektronenbeugung bestimmt [36]. Die CF_3-Gruppen stehen auf Lücke und sowohl der C-C- als auch der C-O-Abstand sind im Vergleich zum Aceton verlängert.

Bindungslängen (pm)	C - C	C - O
$(CH_3)_2C=O$	150.7	121.0(0.3)
$(CF_3)_2C=O$	154.9(0.8)	124.6(1.4)

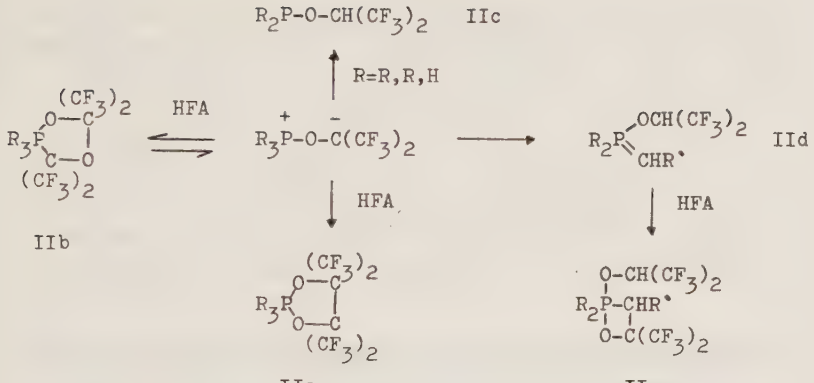
C. Basenkatalysierte Reaktionen von HFA mit Nitrilen der V. Hauptgruppe

1. Reaktionen von HFA mit Cyanophosphanen

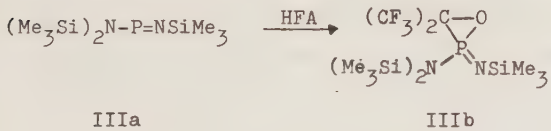
Hexafluoraceton hat sich in der Phosphorchemie als äußerst fruchtbares Reagens erwiesen. Gewöhnlich verläuft die Addition von neutralen, dreifach koordinierten Phosphorverbindungen an Carbonylgruppen reversibel. Das Gleichgewicht ist dabei stark zur linken Seite verschoben [37].

Im Falle des Hexafluoracetons reagiert das dipolare Additionsprodukt Ib mit einem weiteren Keton-Molekül unter Ausbildung eines stabilen Phosphorans IIa. Es wird angenommen, daß ein 1,4,3λ^5-Dioxaphospholan IIb das kinetisch stabilere Produkt ist, welches unterhalb Raumtemperatur zum thermodynamisch stabileren 1,3,2λ^5-Dioxaphospholan IIa isomerisiert [38,39]. Diese von Trippett aufgestellte Hypothese [40] wird neuerdings von Schmutzler in Frage gestellt. Ihm gelang, nach Trippet et al.[41], die Darstellung einer weiteren, bis 160°C stabilen Verbindung vom Typ IIb.

Sekundäre Phosphane reagieren unter Protonenübertragung zu Phosphoniten IIc, während Phosphane mit Protonen am α-Kohlenstoff über die Ylide IId mit weiterem Hexafluoraceton zu 1,2λ^5-Oxaphosphetanen IIe reagieren [43].

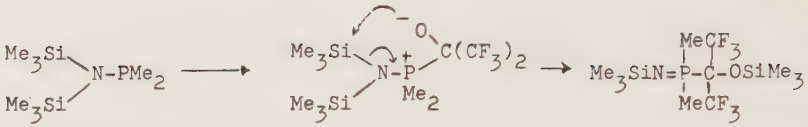


Erstaunlicherweise verläuft die Addition an das Aminoiminophosphan IIIa nur bis zum dreigliedrigen Ring IIIb [44], ein Reaktionstyp, der bislang nur bei Reaktionen von HFA mit Übergangsmetallen beobachtet wurde [45, 46].



IIIa IIIb

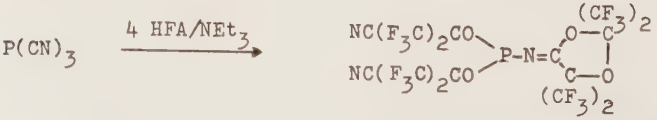
Sind, wie in IIIa, leicht spaltbare N-Si-Bindungen in einem Molekül vorhanden, so kommt die Silylgruppenwanderung als weiteres Reaktionsprinzip hinzu. Neilson und Goebel [47] berichteten über die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)aminodimethylphosphan IVa mit Hexafluoraceton zum Monophosphazen IVb.



IVa IVb

Die direkte Phosphor-Kohlenstoff-Verknüpfung ist an Hand der Kopplungskonstanten im ^{13}C-NMR-Spektrum eindeutig gesichert.

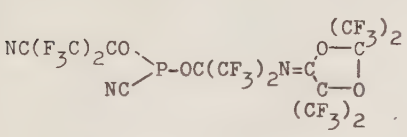
In unseren Untersuchungen an Nitrilen der V. Hauptgruppe stellte sich heraus, daß die oben aufgeführten Reaktionen in diesen Systemen keine Rolle spielen. Wir setzten $P(CN)_3$ [48] mit der zwei bis sechsfachen molaren Menge HFA, in Acetonitril als Lösungsmittel, bei -40°C um und erhielten, unabhängig von der Stöchiometrie, das Aminophosphit 1 als leicht sublimierbaren, kristallinen Feststoff [49]. Die daneben anfallende Flüssigkeit enthält nach GC mindestens drei Komponenten, die nicht aufgetrennt werden können. Die besten Ausbeuten werden mit einem Unterschuß von HFA und Wiederverwendung von nicht umgesetztem $P(CN)_3$ erhalten (9%).



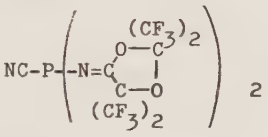
1

Entscheidend für diese, wie für die folgenden Reaktionen von kovalenten Nitrilen, ist der Einsatz eines basischen Katalysators, in der Regel Triethylamin NEt_3. Die Isomeren 1a und 1b

können an Hand des Raman-Spektrums und der NMR-Spektren eindeutig ausgeschlossen werden (siehe C.5.1/3).

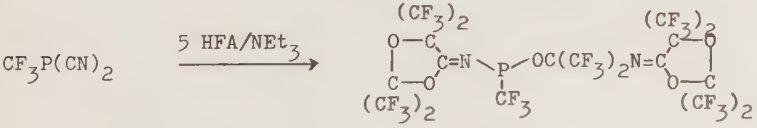


1a



1b

Somit werden zwei HFA-Moleküle in die P-CN Bindung eingeschoben, und es bilden sich Alkylnitrile aus. Diese zeigen unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine weitere Reaktivität mit Hexafluoraceton. Nach Pudovik et al. geht $P(CN)_3$ diese Einschubreaktion auch mit Aceton ein [50]. Der dritte Substituent am Phosphor leitet sich von einer typischen Isonitrilreaktion ab [51], in der zwei HFA-Moleküle über den Isonitril-Kohlenstoff zu dem 1,3-Dioxacyclopentan-4-ylidenamin-Rest cyclisieren. Alle drei Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen wurden also im Verlauf der Reaktion aufgebrochen. Im Zusammenhang damit interessierte es uns, ob sich das Reaktionsverhalten ändert, wenn eine Nitril-Gruppe durch einen Rest R ersetzt wird. Wir setzten $CF_3P(CN)_2$ [52] unter gleichen Bedingungen wie $P(CN)_3$ mit Hexafluoraceton um und und konnten das asymmetrische Phosphan 2 isolieren. 2 ist ein leicht flüchtiger kristalliner Feststoff, der durch Sublimation gereinigt werden kann.



(A) 2 (B)

Auch hier bleiben die P-CN-Bindungen nicht intakt. Es kommt jedoch nicht zur Ausbildung von Alkylnitrilen. Stattdessen ist ein zweiter 1,3-Dioxacyclopentan-4-ylidenamin-Rest über ein HFA-Molekül an das Phosphoratom gebunden.

Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von 2 ist in Abb. 1 dargestellt [49]. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von 35-37°C wurde die Einkristallröntgenstrukturanalyse bei -175°C durchgeführt. Abb.1 bestätigt, daß außer dem direkt gebundenen Rest A ein zweiter Substituent B über ein HFA-Molekül an Phosphor gebunden ist. Es liegen also drei unterschiedliche Substituenten vor, und es resultiert ein chirales Phosphan. Horner et al. konnten zeigen, daß sich solche acyclischen Phosphane vom Typ $R_1R_2R_3P$ in ihre optischen Antipoden zerlegen lassen und erstaunlich stabil gegen Isomerisierung sind [53,54]. In dem röntgenographisch vermessenen Kristall wird nur eines der beiden Enantiomeren gefunden.

Ein auffälliges Strukturmerkmal von 2 ist die Planarität innerhalb der Substituenten. Von der durch Rest B gelegten besten Ebene hat O(5) mit 1.3pm die größte Abweichung. Im Rest A ist es O(5') mit 0.5pm. Die beiden Ebenen schließen einen Winkel von 34.8° ein. Die gemittelte Bindungslänge der exocyclischen C=N-Doppelbindungen beträgt 124.5pm und ist damit verhältnismäßig kurz [55-57]. Die erhöhte Bindungsordnung drückt sich besonders in der IR-Absorption der C=N-Valenzschwingung aus, die nach hohen Wellenzahlen verschoben ist.

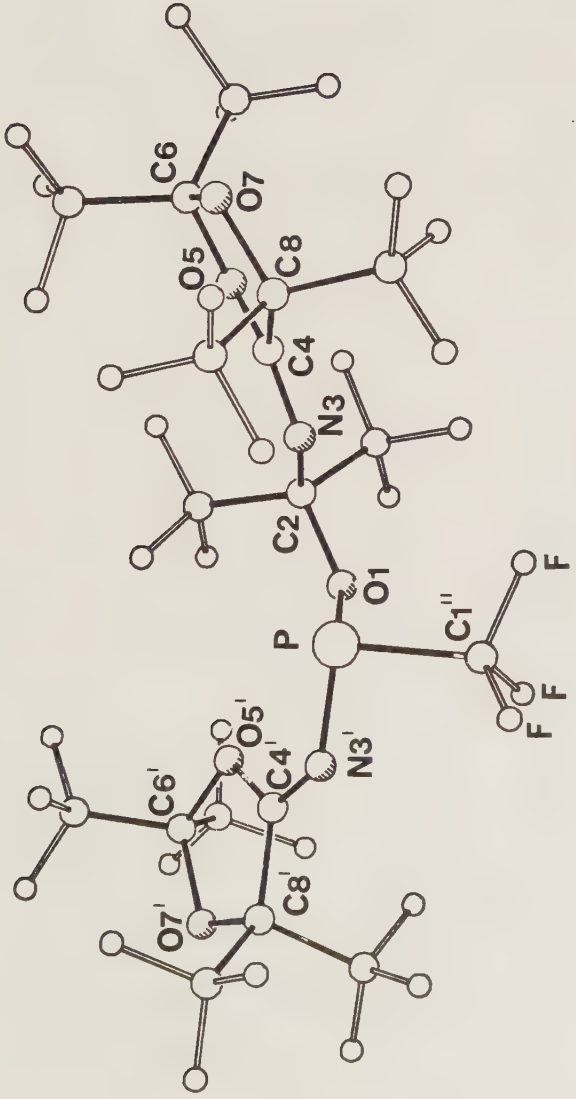


Abb. 1 Molekülstruktur von 2

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 2

P	-C1"	188.6	C1"-P	-O1	94.3
P	-O1	168.0	C1"-P	-N3'	93.2
P	-N3'	166.3	N3'-P	-O1	102.8
O1	-C2	138.1	P	-O1-C2	119.0
C2	-N3	144.8	O1	-C2-N3	110.7
C2	-C21	158.3	C2	-N3-C4	129.0
C2	-C22	156.o	N3	-C4-O5	131.8
N3	-C4	124.4	C4	-O5-C6	110.8
C4	-O5	133.3	O5	-C6-O7	107.5
C4	-C8	152.9	C6	-O7-C8	109.7
O5	-C6	140.6	O7	-C8-C4	103.5
C6	-O7	139.8	C8	-C4-N3	121.3
C6	-C61	155.2	O5	-C4-N3	106.8
C6	-C62	157.5	P	-N3'-C4'	134.8
O7	-C8	141.9	N3'-C4'-O5'		126.2
C8	-C81	153.5	C4'-O5'-C6'		109.2
C8	-C82	152.9	O5'-C6'-O7'		108.9
N3'	-C4'	124.7	C6'-O7'-C8'		109.0
C4'	-O5'	136.5	O7'-C8'-C4'		105.8
C4'	-C8'	151.3	C8'-C4'-O5'		106.6
O5'	-C6'	139.7	C8'-C4'-N3'		127.1
C6'	-O7'	140.8			
C6'	-C61'	151.4			
C6'	-C62'	155.4			
O7'	-C8'	137.9			
C8'	-C81'	158.5			
C8'	-C82'	157.7			

Tabelle 2: Kristalldaten von 2

Raumgruppe $P2_1$

Zellkonstanten a = 698.2, b = 2650.4, c = 896.2 pm

β = 116.77 °

Z = 2, D_{ber} = 2.203 Mgm^{-3}, R = 0.070

2. Reaktion von HFA mit $As(CN)_3$

Über Reaktionen von dreiwertigen Arsenverbindungen mit Hexafluoraceton existieren nur zwei Veröffentlichungen. Stockel et al. untersuchten die Reaktion mit Triphenylarsan, konnten jedoch kein dem Phosphan analoges Additionsprodukt isolieren [58]. Nach Cullen und Styan reagiert Dimethylarsan unter Protonenübertragung zum tertiären Arsan [59].

$$Me_2As\text{-}H \xrightarrow{HFA} Me_2As\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CF_3)_2$$

Der einleitende Reaktionsschritt wird als nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares am Arsen auf den Carbonylkohlenstoff formuliert.

Um so erstaunlicher ist das Ergebnis unserer Untersuchung des Systems $As(CN)_3/HFA/NEt_3$ [60]. Die Reaktion wird bei 0°C durchgeführt, nicht sofort umgesetztes HFA mittels Trockeneiskühler zurückgehalten. Das anfänglich ausgefallene Produkt löst sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur. Kühlen auf 6°C ergibt farblose Kristalle der Zusammensetzung $As(CN)_3 \cdot 3HFA \cdot CH_3CN$ **3**. Im Massenspektrum (EI,FI) finden wir bis m/e=1000 keinen Molekülpeak und eine Molmassenbestimmung kann wegen zu geringer Löslichkeit nicht durchgeführt werden. Im IR-Spektrum treten zwei Banden im C=N-Doppelbindungsbereich auf, sowie eine Bande im Bereich für C≡N-Dreifachbindungen in Alkylnitrilen. Klarheit über den molekularen Aufbau brachte die Röntgenstrukturanalyse. Es stellte sich heraus, daß zwei Arsenatome in ein polycyclisches Ringerüst eingebaut sind.

$$2\ As(CN)_3 \xrightarrow{6\ HFA/NEt_3/CH_3CN} As_2(CN)_6\left[(CF_3)_2CO\right]_6 \cdot 2CH_3CN$$

Abb. 2a zeigt das Molekül in Blickrichtung senkrecht auf die Makroring-Ebene und Abb. 2b entlang dieser Ebene senkrecht auf den As-As`-Vektor.

Der vierzehngliedrige Makrocyclus ist zwischen zwei Arsenatomen aus zwei identischen Brücken der Sequenz N-C-N-C-C-O aufgebaut, die jeweils noch einen Dihydrooxazolring enthalten. Durch koordinative As-N2-Bindung (Mittelwert 265pm) werden die ebenen Molekülhälften auf 90° einander zugeneigt. Daher ist eine Seite des Moleküls durch CF_3-Gruppen völlig abgeschirmt, während von der anderen Seite je ein Lösungsmittelmolekül, Acetonitril, in die Koordinationssphäre der Arsenatome hinzutritt (d=301pm). Ein Eindringen in den Makrocyclus ist aber durch den geringen As-As`-Abstand (437pm) nicht möglich. Die C=N-Doppelbindungen C5=N5 und C5`=N5` zeigen erheblich unterschiedliche Bindungslängen von 123.3 und 129.4pm, was möglicherweise auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Die zu den fünfgliedrigen Ringen exocyclischen C=N-Doppelbindungen weisen dagegen sehr ähnliche, relativ kurze Bindungslängen wie in 2 auf (Mittelwert 124.2pm). Makrocyclische Verbindungen sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, weil sie als Komplexbildner für Ionen und zum Fixieren kleiner Moleküle dienen können [61]. Die an Arsen koordinierten CH_3CN Moleküle können im Vakuum (0.01mbar) bei 100-110°C reversibel entfernt werden.

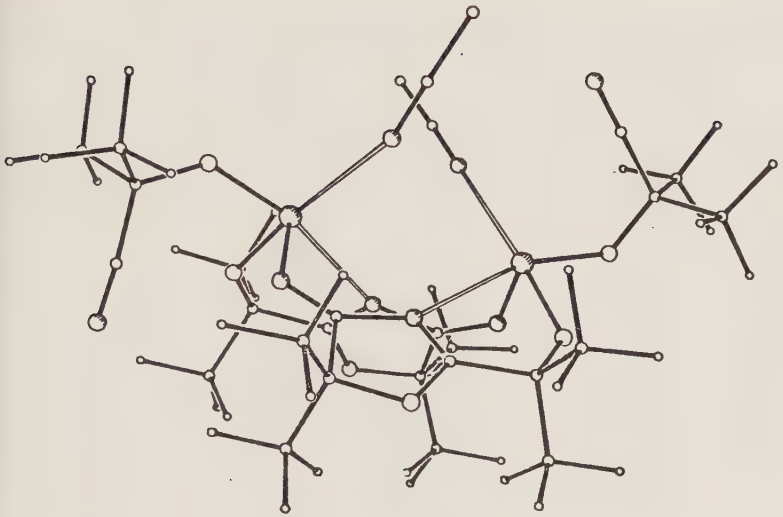


Abb. 2b

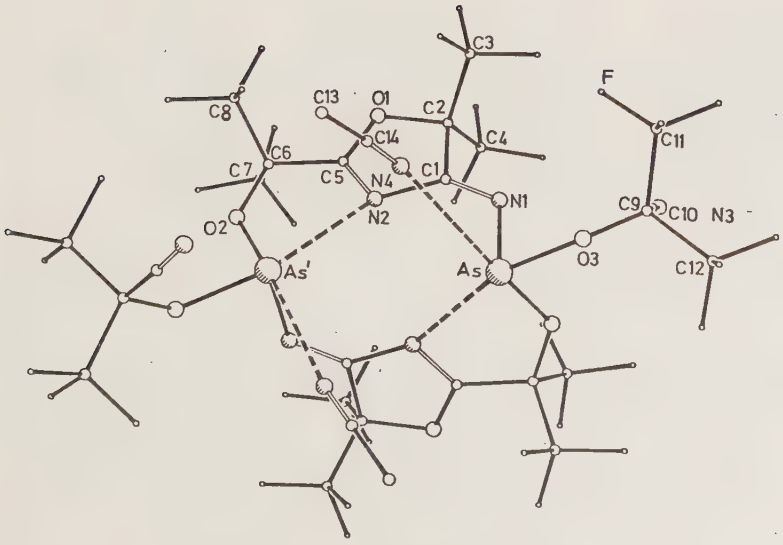


Abb 2a Molekülstrktur von 3

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 3

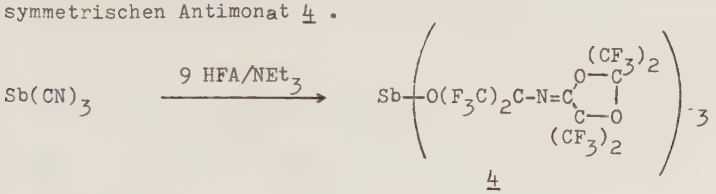
As-N(1)	182.8(7)	As-O(3)	181.8(6)
As-O(2')	181.6(5)	N(1)-C(1)	125.0(10)
C(1)-C(2)	156.2(12)	C(1)-N(2)	142.5(10)
C(2)-C(3)	154.1(14)	C(2)-C(4)	150.3(13)
C(2)-O(1)	145.2(10)	O(1)-C(5)	135.9(12)
N(2)-C(5)	123.3(10)	C(5)-C(6)	151.5(13)
C(6)-C(7)	155.5(19)	C(6)-C(8)	152.3(16)
C(6)-O(2)	137.8(12)	O(2)-As'	183.5(6)
O(3)-C(9)	139.1(13)	C(9)-C(10)	146.4(17)
C(9)-C(11)	157.3(17)	C(9)-C(12)	155.9(16)
C(10)-N(3)	110.6(16)	As'-N(1')	184.7(7)
As'-O(3')	184.4(6)	N(1')-C(1')	123.5(12)
C(1')-C(2')	154.8(12)	C(1')-N(2')	143.3(10)
C(2')-C(3')	152.4(19)	C(2')-C(4')	150.7(18)
C(2')-O(1')	144.1(11)	O(1')-C(5')	133.6(10)
N(2')-C(5')	129.4(10)	C(5')-C(6')	151.1(12)
C(6')-C(7')	155.9(17)	C(6')-C(8')	152.6(17)
C(6')-O(2')	137.6(10)	O(3')-C(9')	137.7(11)
C(9')-C(10')	146.1(12)	C(9')-C(11')	154.3(15)
C(9')-C(12')	152.3(13)	C(10')-N(3')	113.7(11)
C(13)-C(14)	144.4(16)	C(14)-N(4)	119.8(14)
C(13')-C(14')	141.9(18)	C(14')-N(4')	114.6(14)

N(1)-As-O(3)	92.5(3)	O(2)-As'-N(1')	91.5(3)
O(3)-As-O(2')	90.3(2)	N(1')-As'-O(3')	87.4(3)
As-O(3)-C(9)	131.6(6)	O(2)-As'-O(3')	88.4(3)
N(1)-As-O(2')	90.1(3)	As'-N(1')-C(1')	123.9(6)
As-N(1)-C(1)	123.0(6)	O(2)-As'-O(3')	88.4(3)
As-O(3)-C(9)	131.6(6)	As'-N(1')-C(1')	123.9(6)
As-O(2')-C(6')	128.9(5)	C(6)-O(2)-As'	129.3(5)
O(2)-As'-N(1')	91.5(3)	C(6)-O(2)-As'	129.3(5)
N(1')-As'-O(3')	87.4(3)	As'-O(3')-C(9')	124.2(5)

3. Reaktion von HFA mit $Sb(CN)_3$

Bisher gelang es uns nicht, die zu 3 analoge Antimonverbindung darzustellen. Die Reaktion bleibt auf der Stufe der mononuklearen Verbindung stehen und enthält Strukturelemente, die bereits in 2 gefunden wurden. Elementaranalyse, IR-, NMR- und

hochauflösende Massenspektroskopie sind in Einklang mit dem symmetrischen Antimonat 4 .



4

In diesem Fall erhielten wir die besten Ausbeuten bei stöchiometrischem Einsatz von HFA (34%). Ähnlich wie die Verbindungen 1 - 3 ist auch 4 nur sehr schlecht löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, eine Folge der großen Zahl von CF_3-Gruppen im Molekül. Sofern die Verbindungen nicht sublimiert werden konnten, wurden sie aus fluorierten Lösungsmitteln wie $CFCl_3$, $C_2F_3Cl_3$ und C_6F_6 umkristallisiert.

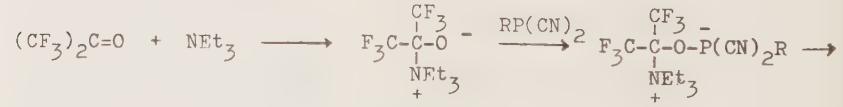
4. Diskussion zum Reaktionsverlauf

Das gemeinsame Merkmal aller Reaktionen ist die unter milden Bedingungen verlaufende Spaltung der E-CN-Bindungen (E=P,As,Sb). Das gilt für alle drei Elemente gleichermaßen, obwohl vom Antimon zum Phosphor die Bindungsenthalpie der Element-Kohlenstoff-Bindung zunimmt [62]. Auch die Substitution einer CN-Gruppe durch CF_3 ändert dieses Reaktionsverhalten nicht. 1972 stellten Sabberwal und Burg [63] einen Cobalt-Komplex der Zusammensetzung $(CN)_3PCo(NO)(CO)_2$ dar. Sie fanden für die C-O-Valenzschwingung mit 2102 cm^{-1} einen der höchsten Werte für phosphansubstituierte Carbonyl-Komplexe und zogen daraus die Schlußfolgerung, daß $P(CN)_3$ ein äußerst effektiver Ligand zur

Reduzierung von 3d-Elektronendichte ist, die damit für eine Wechselwirkung mit den antibindenden Elektronenzuständen der CO-Liganden nicht mehr zur Verfügung steht. Der π-Akzeptorcharakter sollte also, ähnlich wie bei PF_3, die dominierende Rolle spielen gegenüber der wenig ausgeprägten Fähigkeit als σ-Donor. Dies wurde von Wilkie und Parry bestätigt [64]. Während Triphenylphosphan einen stabilen Komplex mit BH_3 bildet [65], konnten die Autoren weder BH_3- noch $AlCl_3$-Addukte mit $P(CN)_3$ nachweisen.

Andererseits hatten Kirk und Smith [66] Reaktionen des $P(CN)_3$ als Lewis-Säure beobachtet. Mittels ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie konnte die Adduktbildung mit Pyridin bei Raumtemperatur nachgewisen werden [65].

Wir nehmen daher an, daß der einleitende Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffes ist. Die Nucleophilie am Sauerstoff wird durch Wechselwirkung des Ketons mit dem Katalysator Triethylamin erreicht.



Es ist bekannt, daß $P(CN)_3$ in Lösung assoziiert vorliegt [67], und daß im festen Zustand der intermolekulare Stickstoff-Phosphor-Abstand merklich kleiner ist als die Summe der van der Waals Radien [68]. Eine Nitril-Isonitril-Isomerisierung scheint somit begünstigt zu sein. Entsteht nach Bruch einer P-CN-Bindung ein Alkylisonitril, so reagiert dieses mit zwei Molekülen HFA unter

Addition und Ringschluß am Isonitrilkohlenstoff, während ein gebildetes Alkylnitril keine Folgereaktionen eingeht.

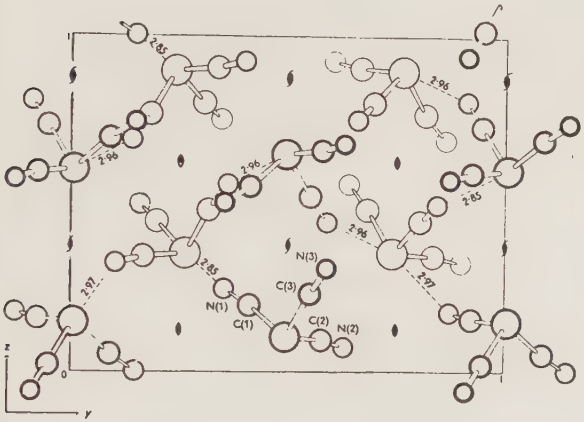


Abb. 3 Elementarzelle von $P(CN)_3$

Auch für die schweren Homologen Arsen und Antimon ist ein nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffes als einleitender Reaktionsschritt wahrscheinlich. Im Falle des Antimons ist die Einschubreaktion das dominierende Merkmal. So wurde in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls die Insertion von HFA in die Antimon-Stickstoff-Bindung untersucht [69].

$$Sb(NEt_2)_3 \xrightarrow{3\ HFA} Sb\left(-O-C(CF_3)_2NEt_2\right)_3$$

5. Diskussion der Spektren der Verbindungen 1 - 4

5.1. Infrarot- und Ramanspektren

Die IR-Absorptionen der Verbindungen 1 - 4, die den C-N-Doppel- und Dreifachbindungen zugeordnet werden, sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Besonders charakteristisch sind die intensiven Absorptionen der C=N-Valenzschwingungen. Die Absorptionsfrequenzen liegen bei außergewöhnlich hohen Wellenzahlen [51,70]. Die ebenfalls sehr intensiven C-F-Valenzschwingungen liegen zwischen 1310 und 1110cm^{-1}. Die im Bereich zwischen 1085 und 980cm^{-1} auftretenden Banden hoher Intensität ordnen wir der (E)-O-C-Streckschwingung zu (E=P,As,Sb) [71]. Die Verbindungen 1 und 3 zeigen nur je eine schwache Absorption im Nitril-Bereich. Die Werte sind typisch für Alkylnitrile. In den Ausgangsverbindungen $P(CN)_3$, $As(CN)_3$ [72], sowie in substituierten Cyanophosphanen [73], liegen die C≡N-Valenzschwingungen um 60-80cm^{-1} niedriger. Auch im Ramanspektrum von 1 finden wir nur eine starke Absorption bei 2262cm^{-1}.

Tabelle 4: Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen 1 - 4 (cm^{-1})

	1	2	3	4
ν C=N	1760	1790	1725,1630	1760
ν C≡N	2265		2260	

5.2. NMR-Spektren

5.2.1. ^{19}F-NMR-Spektren

Das Spektrum von 1 zeigt die erwarteten drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Eine Feinstruktur aufgrund von PF- oder FF-Kopplungen kann nicht aufgelöst werden (Halbwertsbreite der Signale 20-25 Hz). Die Kopplungskonstante $^{2}J_{PF}$ in 2 beträgt 94 Hz. Auch in 3 und 4 werden je drei Signale im CF_3-Bereich beobachtet. Wegen der $^{6}J_{FF}$-Kopplung [74] in 4 sind die entsprechenden Signale verhältnismäßig breit (20Hz).

Tabelle 5: ^{19}F-NMR-Daten δ in ppm, J in Hz ($CFCl_3$)

1	-75.8(6F),-72.3(12F),-69.5(6F)
2	-77.7(12F),-76.9(3F),-76.3(3F),-73.3(12F),-70.3(3F), $^{2}J_{PF}$=94
3	-77.1(6F),-75.7(6F),-75.2(6F)
4	-76.7(18F),-75.2(18F),-70.6(18F)

5.2.2. ^{13}C-NMR-Spektrum von 4

Da die Spektren ohne ^{19}F-Entkopplung aufgenommen wurden, mußte der Intensitätsverlust durch verlängerte Meßzeit ausgeglichen werden. Das Signal des Imin-Kohlenstoffes liegt bei 147.5 ppm. Das Septett mit der größten Tieffeldverschiebung ordnen wir den $C(CF_3)_2$-Kohlenstoffen zu, die von zwei Sauerstoffatomen flankiert sind. Wird ein Sauerstoff durch Stickstoff oder Kohlenstoff ersetzt, erfolgt Resonanz bei höherem Feld [75]. Die geminalen CF_3-Kohlenstoffe ergeben drei Quartetts im erwarteten Bereich zwischen 118 und 122ppm.

Tabelle 6: ^{13}C-NMR-Daten von Verbindung 4 ($CFCl_3$)

147.5, 122.1 $^1J_{CF}$=290, 120.5 $^1J_{CF}$=288, 119.6 $^1J_{CF}$=289, 105.0 $^2J_{CF}$=38, 89.7 $^2J_{CF}$=35, 84.4 $^2J_{CF}$=35	

5.2.3. ^{31}P-NMR-Spektren

Die in den Ausgangsverbindungen $P(CN)_3$ und $CF_3P(CN)_2$ beobachteten Resonanzfrequenzen bei hohem Feld werden zum einen auf die anisotrope Abschirmung des Phosphors durch die C≡N-Dreifachbindungen, zum anderen durch den hohen s-Anteil des freien Elektronenpaares, bedingt durch den kleinen C-P-C-Bindungswinkel (94°) [67], zurückgeführt. Das Resonanzsignal von 1 bei +139.7ppm, sowie IR- und Ramanspektrum sprechen gegen die möglichen Isomeren 1a und 1b. Jones und Coskran [73] geben für die Cyanophosphane $(MeO)_2PCN$ und $(EtO)_2PCN$ mit 122.4 bzw. 117.0ppm Verschiebungen nach wesentlich höheren Feldstärken an.

Tabelle 7: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen 1 und 2 ($CFCl_3$)

1	+139.7	2	+89.3 $^2J_{PF}$=94

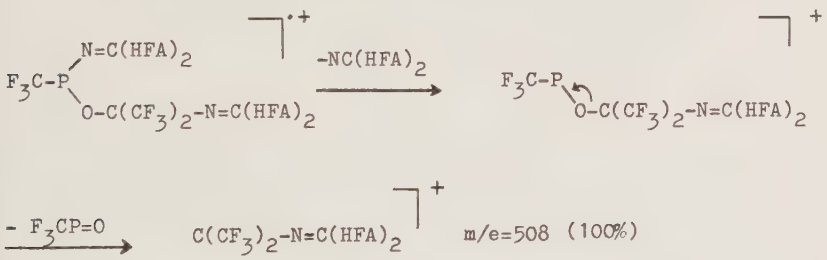
5.3. Massenspektren

Zur vollständigen Charakterisierung von 1 und 4 untersuchten wir beide Verbindungen mittels hochauflösender Massenspektroskopie [76]. Die Abweichungen der experimentell bestimmten von den berechneten Werten ist kleiner als ein ppm, so daß die Elementarzusammensetzungen als gesichert gelten können.

Tabelle 8:Hochaufgelöste Massenspektren der Verbindungen 1 und 4

1	M^+	$C_{15}F_{24}N_3O_4P$	ber.772.9242	gef.772.9244
4	$(M-CN-2HFA)^+$	$C_{20}F_{36}N_2O_6{}^{121}Sb$	ber.1168.8219	gef.1168.8216
	(100%)	$C_{20}F_{36}N_2O_6{}^{123}Sb$	ber.1170.8222	gef.1170.8230

In den Spektren von 1, 2 und 4 wird der Molekülpeak beobachtet, während für 3 bis m/e=1000 kein Molekülpeak nachgewiesen werden kann. Spaltung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und Eliminierung von $(CF_3)_2CCN$ führt zum zweitintensivsten Peak im Spektrum von 1, Basispeak ist CF_3,m/e=69. Die Spaltung der Phosphor-Sauerstoff-Bindung unter Eliminierung von $(CF_3)_2C(CN)O$ tritt mit wesentlich geringerer Intensität auf. Das gilt auch für die Abspaltung des $NC(HFA)_2$-Restes. Für 2 erklären wir den Basispeak bei m/e=508 aus dem folgenden Abbauschema.



In 4 ist die Sb-O-Bindung die schwächste Bindung und deren Bruch führt zum Basispeak .

Tabelle 9: Charakteristische Peaks der Massenspektren von 1, 2 und 4 m/e (%)

1	(M) 773(9), (M-F) 754(30), (M-CF_3) 704(2), (M-$NC(CF_3)_2$) 597(88), (M-CN-2HFA) 581(25)
2	(M) 982(2), (M-F) 963(6), (M-CF_3) 913(5), (M-CN-2HFA) 624(4), ($(CF_3)_2CNC(HFA)_2$) 508(100)
4	(M) 1693(2), (M-CN-3HFA) 1169(100), (M-CN-5HFA) 837(40), (M-CN-6HFA) 671(56)

6. Allgemeiner experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt und die verwendeten Lösungsmittel nach Literaturmethoden sorgfältig getrocknet.

^{1}H-, ^{19}F-NMR-Spektren: Bruker 60-E, Me_4Si bzw. $CFCl_3$ als interner Standard.- ^{13}C-, ^{31}P-NMR-Spektren: Bruker WP80SY und Bruker AM 250, Me_4Si als interner bzw. 85proz. H_3PO_4 als externer Standard. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735B. Die geschätzten Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, br breit, sh Schulter.- Ramanspektren: 1403 Ramalog-Spektrograph, Anregung erfolgte mit der 514.5nm Linie eines Argon Lasers der Firma Spectra Physics.- Massenspektren: CH5 Varian MAT und Finnigan MAT System 8230.- Elementaranalysen und Molmassenbestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.- Schmelzpunkte wurden auf dem Gerät Büchi 510 bestimmt (unkorr.).

Vollständige Angaben zur experimentellen Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen, sowie die vollständigen Parameter finden sich in den zitierten Veröffentlichungen.

Die Reaktionen mit Hexafluoraceton wurden alle, mit Ausnahme der Darstellung von 3, in Glasdruckgefäßen mit Teflonventil durchgeführt. Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel wurden vorgelegt, auf -186°C abgekühlt und die entsprechende Menge HFA dazukondensiert.

6.1. Darstellung der Verbindungen 1 - 4

6.1.1. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1, Phosphorigsäure-(2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden-amin)-bis(2-cyano-1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropylester) :

2.2g (20mmol) $P(CN)_3$, 0.1g (1mmol) NEt_3 und 13.3g (80mmol) HFA werden in 50ml CH_3CN zur Reaktion gebracht. Nach Auftauen auf Raumtemp. wird unumgesetztes HFA abgezogen und die Mutterlauge von dem unlöslichen Produkt abdekantiert. Kristallisation aus $C_2F_3Cl_3$ und anschließende Sublimation bei 20°C/0.01mbar ergibt 1.4g(9%) 1 in Form farbloser Kristalle.

$C_{15}F_{24}N_3O_4P$ Ber.: C 23.3 N 5.44 F 59.0 P 4.0
772.9 Gef.: C 23.9 N 5.5 F 58.6 P 3.7

IR : 2265 s, 1760 st, 1305 st, 1295 m, 1250 stbr, 1150 m, 1115 st, 1070 m, 1055 st, 985 m, 975 m, 915 m, 855 m, 805 m, 795 m, 730 cm^{-1}m.

Smp.: 32-34°C

6.1.2. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2, (2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden-amino)-2-(2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden-amino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropyloxy-trifluormethyl-phosphan :

1.52g (10mmol) $CF_3P(CN)_2$, 0.1g (1mmol) NEt_3 und 8.3g (50mmol) HFA werden in 50ml CH_3CN umgesetzt und wie unter 1 aufgearbeitet. Ausbeute 1.18g (12%) farblose Kristalle.

$C_{18}F_{33}N_2O_5P$ Ber.: C 22.0 F 63.8 P 3.2
982.1 Gef.: C 22.1 F 63.4 P 3.7

IR : 1790 st, 1310 st, 1280 st, 1260 st, 1250 sst, 1200 m, 1180 m, 1140 st, 1115 m, 1085 m, 985 cm^{-1} st.

Smp.: 35-37°C

6.1.3. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3 :

Zu einer Lösung von 2.3g (15mmol) $As(CN)_3$ und 0.1g (1mmol) NEt_3 in 60ml CH_3CN werden 4.0g (24mmol) HFA bei 0°C eingeleitet. Nicht sofort umgesetztes HFA wird mit einem Trockeneiskühler dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt. Nach der Zugabe wird weitere 3 h gerührt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Man filtriert und kühlt das Filtrat auf 6°C ab, dabei fällt 3 in Form farbloser Kristalle aus. Ausb. 1.5g (14%). 3 enthält zwei Moleküle CH_3CN.

$C_{28}H_6As_2F_{36}N_8O_6$ Ber.: C 24.7 H 0.4 As 11.0 N 8.2 F 50.4

1356.0 Gef.: C 24.3 H 0.3 As 12.7 N 8.0 F 49.1

IR : 2260 s, 1725 m, 1630 st, 1340 st, 1300 sst, 1240 sst, 1180 st, 1130 sst, 1060 sst, 990 st, 885 m, 760 m, 740 s, 730 m, 695 cm^{-1} m.

^{1}H-NMR ($CFCl_3$) : δ = 2.0

Smp. : 171°C

6.1.4. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 4, Tris[2-(2,2,5,5-tetrakis(trifluormetyl)-1,3-dioxolan-4-yliden-amino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropyl]antimonat :

2g (10mmol) $Sb(CN)_3$, 0.1g (1mmol) NEt_3 und 15g (90mmol) HFA werden in 50 ml CH_3CN zur Reaktion gebracht und wie unter 1

aufgearbeitet. Zweimaliges Umkristallisieren aus $C_2F_3Cl_3$ ergibt 5.8g (34%) 4 in Form farbloser Kristalle.

$C_{30}F_{34}N_3O_3Sb$ Ber.: C 21.3 F 60.6 Sb 7.2
1693.9 Gef.: C 20.5 F 59.3 Sb 9.5

IR : 1760 st, 1300 st, 1250 brst, 1210 shm, 1135 st, 1110 st, 1100shm, 1080 m, 935 shm, 980 st, 720 cm^{-1} m.

Smp. : 129-130°C (Zers.)

D. Basenkatalysierte Reaktionen von HFA mit Nitrilen der VI. Hauptgruppe

1. Reaktionen von HFA mit $S(CN)_2$ und $Se(CN)_2$

Die Ergebnisse aus Abschnitt C, insbesondere die milden Bedingungen, unter denen die Reaktionen ablaufen, veranlaßten uns, Nitrile der VI. Hauptgruppe des Periodensystems mit Hexafluoraceton umzusetzen. Die Röntgenstrukturanalyse von $S(CN)_2$ [77] zeigt, daß der Schwefel nahezu quadratisch planar koordiniert ist mit charakteristisch kurzen N···S-Abständen von 297 und 295pm.

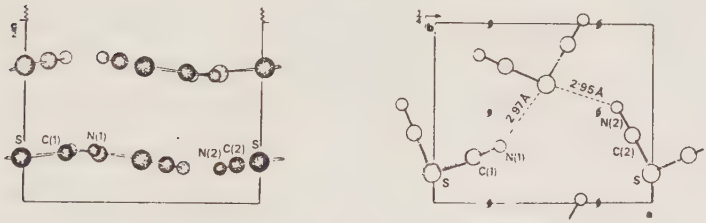
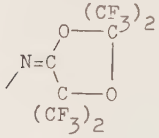


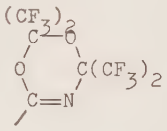
Abb. 4 Elementarzelle von $S(CN)_2$

Der mit Paulingschen van der Waals Radien berechnete Abstand liegt bei 335pm. Obwohl über das Verhalten in Lösung keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, könnte eine Nitril-Isonitril-Isomerisierung, wie sie in C.5 formuliert ist, auch hier möglich sein. Wir setzten $S(CN)_2$ [78,79] mit dem vierfachen molaren Überschuß an HFA und katalytischen Mengen NEt_3 bei Temperaturen von -40°C bis 25°C um, konnten jedoch kein einheitliches Reaktionsprodukt isolieren. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei 20°C/20mbar bleibt ein rotes Öl zurück, das im IR-Spektrum im Bereich der C≡N-Dreifachbindung keine

Absorption mehr aufweist. Dagegen beobachten wir Absorptionsbanden bei 1660cm^{-1} (C=N), 1320-1210cm^{-1} (C-F) sowie 980cm^{-1} (C-O). Mit 1660cm^{-1} liegt die Absorption der C=N-Doppelbindung um mindestens 100cm^{-1} zu niedrig für die in C. beschriebenen exocyclischen Doppelbindungen. Im Massenspektrum des Rohproduktes können wir keinen Molekülpeak zuordnen. Die Peaks bei m/e=416 ($NCSCN(HFA)_2$), m/e=358 ($NC(HFA)_2$) und m/e=192 (NCHFA) weisen jedoch auf eine Additions-Cyclisierungsreaktion an der C≡N-Gruppe hin. Da nach dem IR-Spektrum das Strukturelement a ausgeschlossen werden kann, scheint Addition zum sechsgliedrigen Ring b erfolgt zu sein. Das Isomere mit Stickstoff-Sauerstoff-Bindung ist unwahrscheinlich.

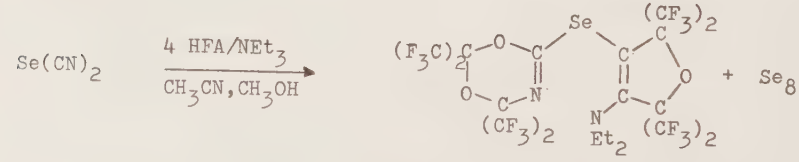


a



b

Beim Versuch, das Rohprodukt zu reinigen, trat Zersetzung ein. Unsere Vermutung, daß ein sechsgliedriger Ring entstanden ist, wird durch das Reaktionsprodukt der Umsetzung $Se(CN)_2$/HFA/NEt_3 bekräftigt.



Die Struktur des Selenans wurde röntgenographisch bestimmt [49] und beweist, daß ein CF_3-substituierter 1,3,5-Dioxazinring

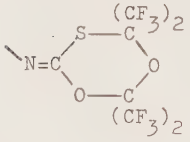
vorliegt. Die IR-Absorption der C=N-Doppelbindung liegt bei $1650cm^{-1}$. Der zweite Substituent wird unter Einbeziehung des Katalysators NEt_3 gebildet. Dabei wird eine Ethylgruppe vollständig dehydriert. Ein Selenan mit zwei Dioxazin-Substituenten konnte bislang nicht isoliert werden.

2. Derivate des Phosphor- und Arsentrithiocyanats

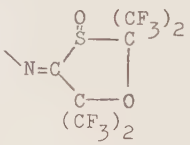
Nachdem wir die unterschiedliche Reaktivität von HFA/NEt_3 gegenüber der E-C≡N Dreifachbindung in Abhängigkeit von E (E=P, As, Sb, S, Se) zeigen konnten, schien es uns interessant, kumulierte Doppelbindungssysteme zu untersuchen. Es ist bekannt, daß Hexaphenylcarbodiphosphoran sowie Carbodiimide 1:1-Additionsprodukte mit HFA bilden [80,81]. Die vermutete Vierringstruktur konnte für das Carbodiphosphoran durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [82].

Als Ausgangsverbindungen wählten wir die Triisothiocyanate des Arsens und des Phosphors, $As(NCS)_3$ und $P(NCS)_3$. Diese Verbindungen sind seit 1919 bekannt [83]. Nach Sowerby können sie über die Element-Chloride und die Alkali- bzw. Ammoniumthiocyanate in guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten dargestellt werden [84]. Als Lösungsmittel werden CH_3CN bzw.

SO_2(fl) eingesetzt. Die IR- und Ramanspektren deuten daraufhin, daß die NCS-Gruppen über Stickstoff gebunden sein sollten [85,86]. Wir setzten beide Isothiocyanate nach der üblichen Methode mit HFA und katalytischen Mengen NEt_3 um. Schon bei -40°C beobachten wir die Bildung unlöslicher Produkte, deren Elementarzusammensetzungen zu $E(NCS)_3(HFA)_6$ (E=P, As) bestimmt wurden. Die IR-Spektren zeigen im Mehrfachbindungsbereich nur je eine Absorption bei 1640 bzw. 1660cm^{-1}, die der C=N-Doppelbindung zuzuordnen ist. Eine oxidative Addition am Phosphor können wir wegen der chemischen Verschiebung im ^{31}P-NMR-Spektrum von +67.7ppm mit Sicherheit ausschließen [87]. Da Isothiocyanate als Ausgangsverbindungen eingesetzt worden waren, vermuteten wir Addition und Ringschluß über die C=S-Doppelbindungen zu sechsgliedrigen Ringen vom Typ a oder, unter Oxidation des Schwefels, zu fünfgliedrigen Ringen b.



a



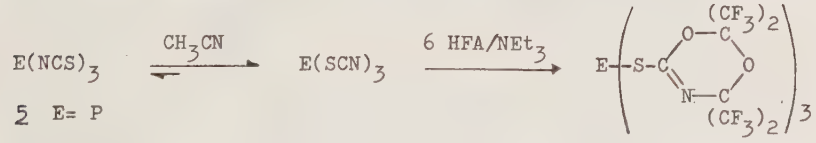
b

Gegen das Strukturelement a spricht die unterschiedliche Kopplungskonstante J_{CP} der $\underline{C}(CF_3)_2$-Kohlenstoffe, gegen b spricht die bei relativ niedrigen Wellenzahlen liegende Absorption der C=N-Valenzschwingung. Von Sheldrick und Noltemeyer konnte die Struktur für die Arsenverbindung röntgenographisch bestimmt werden [49]. Abb. 5 zeigt das Ergebnis. Bei dem isolierten Produkt handelt es sich nicht, wie vermutet, um das Derivat eines Isothiocyanates, sondern eines Thiocyanates.

Die Auswertung der ^{13}C- und ^{19}F-NMR-Spektren, sowie die Abbaumuster in den 70eV-Massenspektren zeigen, daß auch die Phosphorverbindung als Thiocyanat-Derivat anzusehen ist. Inzwischen konnte von Fuess auch für diese Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden [88]. Die Strukturbestimmung konnte nicht vollständig gelöst werden, mit Sicherheit steht jedoch fest, daß das zentrale Phosphoratom von drei Schwefelatomen umgeben ist.

Die Diskussion der in Abb.5 dargestellten Molekülstruktur wird auf die Umgebung des Arsenatoms und die C=N-Doppelbindungen beschränkt. Der gemittelte S-As-S-Bindungswinkel beträgt 93.3°. Die Bindungslängen der C=N-Doppelbindungen variieren erheblich (131.2(14), 125.5(16), 116.3(14)pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 angegeben.

Zur Erklärung des Reaktionsablaufes muß wiederum ein Isomerisierungsgleichgewicht angenommen werden, das der Reaktion mit Hexafluoraceton vorgelagert ist. Die Bildung der stabilen, unlöslichen Reaktionsprodukte verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Thiocyanat.



5 E= P

6 E= As

Die Rolle des Katalysators wird in der Reaktion des $P(NCS)_3$-$P(SCN)_3$ besonders deutlich. Das Amin kann zum einen das HFA-Molekül

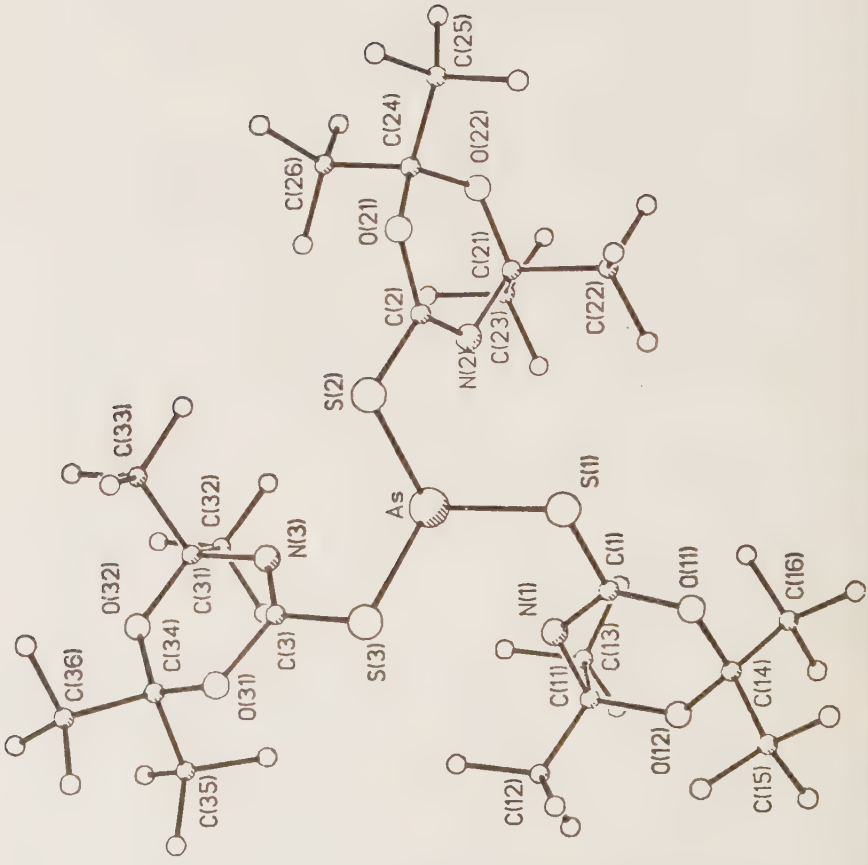


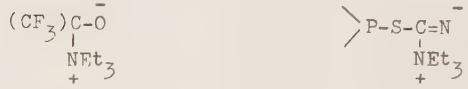
Abb. 5 Molekülstruktur von 6

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 6

As-S(1)	227.6(4)	As-S(2)	228.2(4)
As-S(3)	229.1(4)	S(1)-C(1)	172.1(12)
S(2)-C(2)	177.9(12)	S(3)-C(3)	173.9(11)
C(1)-O(11)	128.0(13)	C(1)-N(1)	131.2(14)
O(11)-C(14)	139.9(18)	N(1)-C(11)	140.9(17)
C(11)-O(12)	140.3(15)	C(11)-C(12)	147.9(25)
C(11)-C(13)	158.4(25)	O(12)-C(14)	140.2(18)
C(12)-F(12a)	127.7(39)	C(12)-F(12b)	145.4(37)
C(12)-F(12c)	131.1(21)	C(13)-F(13a)	124.8(23)
C(13)-F(13b)	138.3(32)	C(13)-F(13c)	125.7(29)
C(14)-C(15)	163.4(26)	C(14)-C(16)	180.1(31)
C(15)-F(15a)	127.7(27)	C(15)-F(15b)	129.0(41)
C(15)-F(15c)	137.4(42)	C(16)-F(16a)	139.4(29)
C(16)-F(16b)	101.4(40)	C(16)-F(16c)	148.2(37)
C(2)-O(21)	139.6(13)	C(2)-N(2)	125.5(16)
O(21)-C(24)	144.9(15)	N(2)-C(21)	140.8(16)
C(21)-C(22)	161.3(17)	C(21)-C(23)	144.2(20)
C(21)-O(22)	141.4(15)	C(22)-F(22a)	133.1(17)
C(22)-F(22b)	128.7(17)	C(22)-F(22c)	130.6(18)
C(23)-F(23a)	134.2(21)	C(23)-F(23b)	131.5(19)
C(23)-F(23c)	126.3(20)	O(22)-C(24)	137.3(16)
C(24)-C(25)	158.7(19)	C(24)-C(26)	155.1(21)
C(25)-F(25a)	130.2(17)	C(25)-F(25b)	125.8(19)
C(25)-F(25c)	135.0(16)	C(26)-F(26a)	132.9(24)
C(26)-F(26b)	125.9(24)	C(26)-F(26c)	135.5(22)
C(3)-O(31)	137.1(14)	C(3)-N(3)	116.3(14)
O(31)-C(34)	137.2(15)	N(3)-C(31)	148.6(16)
C(31)-C(32)	161.2(31)	C(31)-C(33)	156.9(24)
C(31)-O(32)	139.6(15)	C(32)-F(32a)	138.1(28)
C(32)-F(32b)	123.8(27)	C(32)-F(32c)	117.3(29)
C(33)-F(33a)	124.9(22)	C(33)-F(33b)	129.6(22)
C(33)-F(33c)	139.0(29)	O(32)-C(34)	139.0(16)
C(34)-C(35)	166.9(29)	C(34)-C(36)	150.8(38)
C(35)-F(35a)	142.9(28)	C(35)-F(35b)	113.7(34)
C(35)-F(35c)	134.4(29)	C(36)-F(36a)	124.6(44)
C(36)-F(36b)	128.5(40)	C(36)-F(36c)	128.1(46)

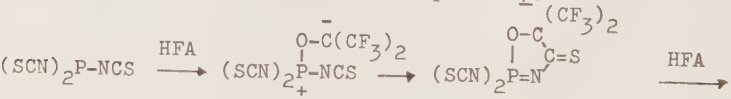
S(1)-As-S(2)	92.7(1)	S(1)-As-S(3)	94.0(1)
S(2)-As-S(3)	93.3(1)	As-S(1)-C(1)	93.0(4)
As-S(2)-C(2)	90.1(4)	As-S(3)-C(3)	89.0(4)

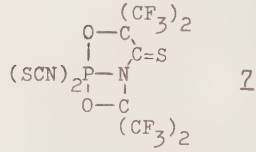
aktivieren, die Aktivierung eines im Gleichgewicht vorliegenden Thiocyanates durch Wechselwirkung mit dem Nitril-Kohlenstoff ist jedoch ebenfalls denkbar.



Die Reaktionsbedingungen sind derart schonend, daß z.B. auch das Dithiocyan $(SCN)_2$ vier HFA-Moleküle über die C≡N-Dreifachbindung addiert, ohne daß die relativ labile Schwefel-Schwefel-Bindung gespalten wird [89].

Ohne Katalysatorzusatz können dagegen mit $As(NCS)_3$ wie auch mit $(SCN)_2$ [90] keine fluorhaltigen Produkte isoliert werden. $P(NCS)_3$ reagiert bei Raumtemperatur, unter Aufnahme von zwei Molen HFA, zu dem bicyclischen Phosphoran 7.



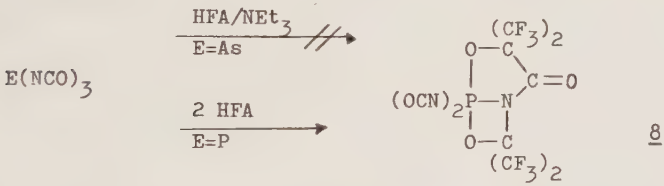


7

Das flüssige Produkt konnten wir trotz mehrfacher fraktionierter Destillation nur in 90% Reinheit erhalten. Im Massenspektrum liegt der Peak höchster Masse bei m/e= 537, was einer Elementarzusammensetzung von $P(NCS)_3(HFA)_2$ entspricht. Das ^{31}P-NMR-Signal bei -46.6ppm beweist eindeutig das Vorliegen

eines Phosphorans. Den gleichen Reaktionsverlauf beobachteten Trippett et al. in ihren Untersuchungen über die unkatalysierten Reaktionen von HFA mit $(RO)_2PNCE$ (E=O,S) [91].

Unsere Versuche, ausgehend von $P(NCO)_3$ und $As(NCO)_3$, die zu 5 und 6 analogen Sauerstoffverbindungen darzustellen, schlugen fehl. Im Falle des $As(NCO)_3$ konnten selbst nach einer Reaktionszeit von einer Woche nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden. $P(NCO)_3$ reagiert sowohl mit als auch ohne Katalysatorzusatz unter oxidativer Addition am Phosphor zu dem Phosphoran 8, einem kristallinen, sublimierbaren Feststoff.



8

Um die oxidative Addition als Konkurrenzreaktion auszuschließen, setzten wir Phosphoryl- und Thiophosphorylisothiocyanat, $OP(NCS)_3$ und $SP(NCS)_3$, basenkatalysiert mit HFA um. Auch hier konnten wir nach mehrtägiger Reaktion bei einer Temperatur bis 50°C nur die Ausgangsverbindungen nachweisen. Das kumulierte NCS-System ist unter den gewählten Bedingungen gegenüber HFA nicht reaktiv genug und ein Isomerisierung am Phosphoryl-Phosphor findet nicht mehr statt.

3. Diskussion der Spektren der Verbindungen 5 - 8

3.1. Infrarotspektren

Während, wie in C.6.1 beschrieben, die exocyclischen C=N-Doppelbindungen zu IR-Absorptionen bei sehr hohen Wellenzahlen Anlaß geben, finden wir für 5 und 6 Absorptionen im erwarteten Bereich.

5 ν C=N : 1640cm^{-1} 6 ν C=N : 1660cm^{-1}

3.2.

Tabelle 11: ^{19}F-NMR-Daten (C_6F_6)

5	-79.8, -80.5	7	-78.0, -79.7
6	-79.7, -80.6	8	-74.1, -77.3 (CH_3CN,$CFCl_3$)

3.3. ^{13}C-NMR-Spektren

Für 5 und 6 werden je fünf chemisch nicht äquivalente Kohlenstoffatome gefunden. Dabei stimmen entsprechende Signale bis auf 2ppm miteinander überein. Zu den CF-Kopplungen in 6 kommen in 5 noch die CP-Kopplungen hinzu. Das Signal des Imin-Kohlenstoffatoms weist eine Kopplungskonstante von $^2J_{CP}$=17Hz auf. Das Resonanzsignal des O,O-flankierten Kohlenstoffs C4 zeigt eine Kopplung von $^4J_{CP}$=1.8Hz und das Signal des O,N-flankierten Kohlenstoffs C5 einen Wert von $^4J_{CP}$=5.4Hz. Der größere Wert ist auf eine bessere Kopplung über die C=N-Doppelbindung zurückzuführen. In den Spektren von 5 und 6 erkennt man deutlich die Linienverbreiterung der C3-Signale durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Stickstoffs [92].

Tabelle 12: ^{13}C-NMR-Daten (C_6F_6)

5	162.0 $^2J_{CP}$=16, 120.4 $^1J_{CF}$=288, 119.7 $^1J_{CF}$=289, 94.1 $^2J_{CF}$=37 $^4J_{CP}$=1.8 85.4 $^2J_{CF}$=35 $^4J_{CP}$=5.4
6	164.1, 119.6 $^1J_{CF}$=288, 118.9 $^1J_{CF}$=289, 93.2 $^2J_{CF}$=37, 84.4 $^2J_{CF}$=37

vergl. Abb.6a,6b

3.4.

Tabelle 13: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen 5, 7, 8 (C_6F_6)

5	+ 68.7	7	- 46.8
8	- 55.9		

3.5. Massenspektren

Tabelle 14: Charakteristische Peaks der Verbindungen 5, 6 und 8

Fragment	5	6
$(M)^+$	1201(4) CI	1245(.15) FI
$(M-SCN-2HFA)^+$	811(100)	855(100)
$(M-SCN-3HFA-COS)^+$	585(39)	629(44)
$(M-2SCN-4HFA)^+$	421(9)	465(22)
$((CF_3)_2CNCS)^+$	208(65)	208(79)

Tab.14: Forts.

Fragment	8
$(M)^+$	489(38)
$(M-F)^+$	480(26)
$(M-CF_3)^+$	420(80)
$(M-CF_3-CO)^+$	392(24)
$(M-HFA)^+$	323(48)
$(M-HFA-F)^+$	254(23)
$((CF_3)_2COCN)^+$	192(95)
$(P(NCO)_3)^+$	157(100)
$(P(O)(NCO)_2)^+$	129(79)
$(P(NCO)_2)^+$	115(88)

Für 5 und 6 ist die leichte Spaltbarkeit der P(As)-S-Bindung charakteristisch, die zu den entsprechenden Basispeaks führt. Die Molekülpeaks sind nur mit äußerst geringer Intensität zu beobachten. Für 5 wurde neben der Elektronenstoß- und der Feldionisationsanregung chemische Ionisation als Anregungsmethode eingesetzt. In diesem Fall konnten $(M+H)^+$ (positive CI) und $(M)^-$ (negative CI) in höheren Intensitäten (4-8%) beobachtet werden.

Abb. 6a

^{13}C-NMR-Spektrum von 5

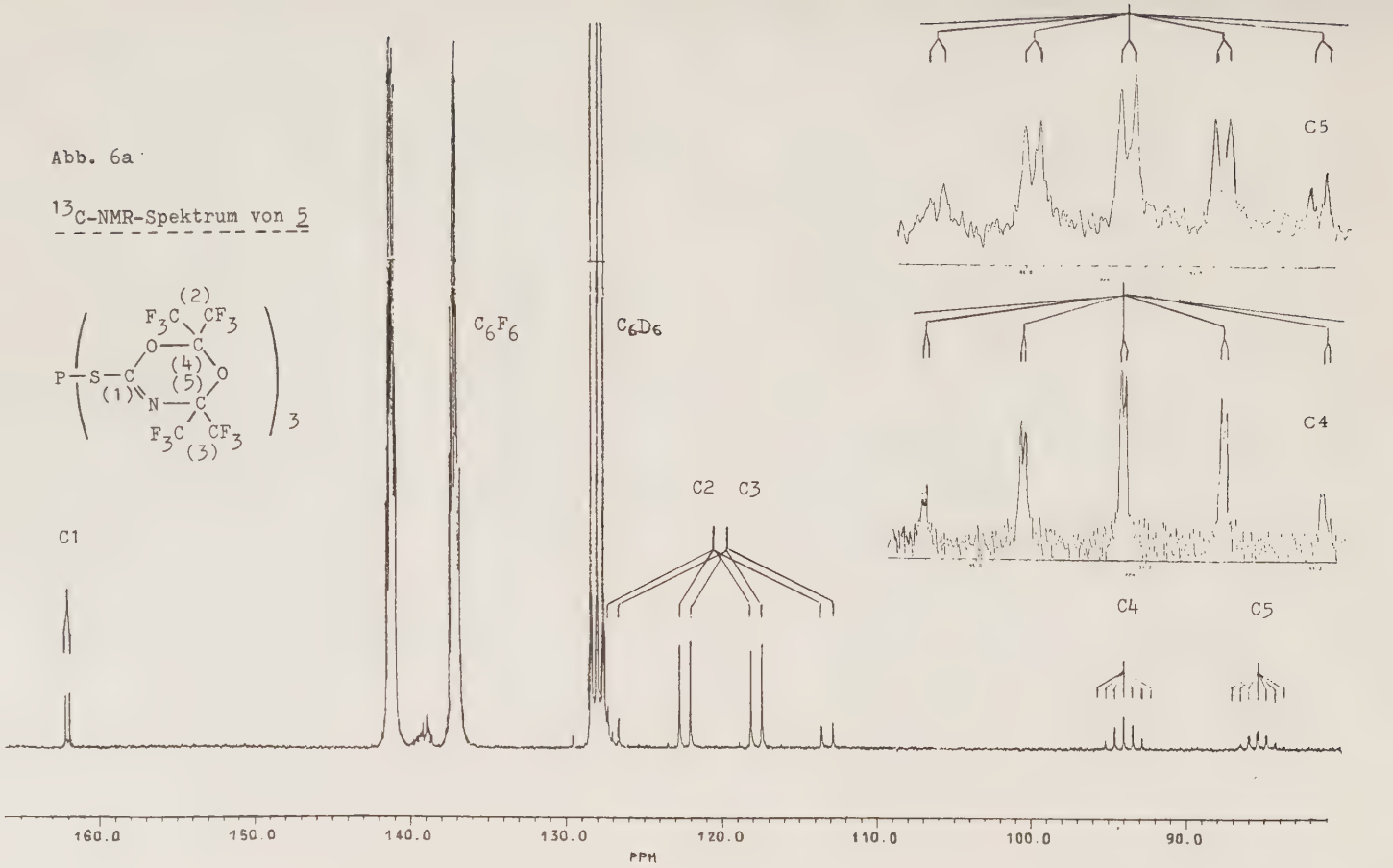
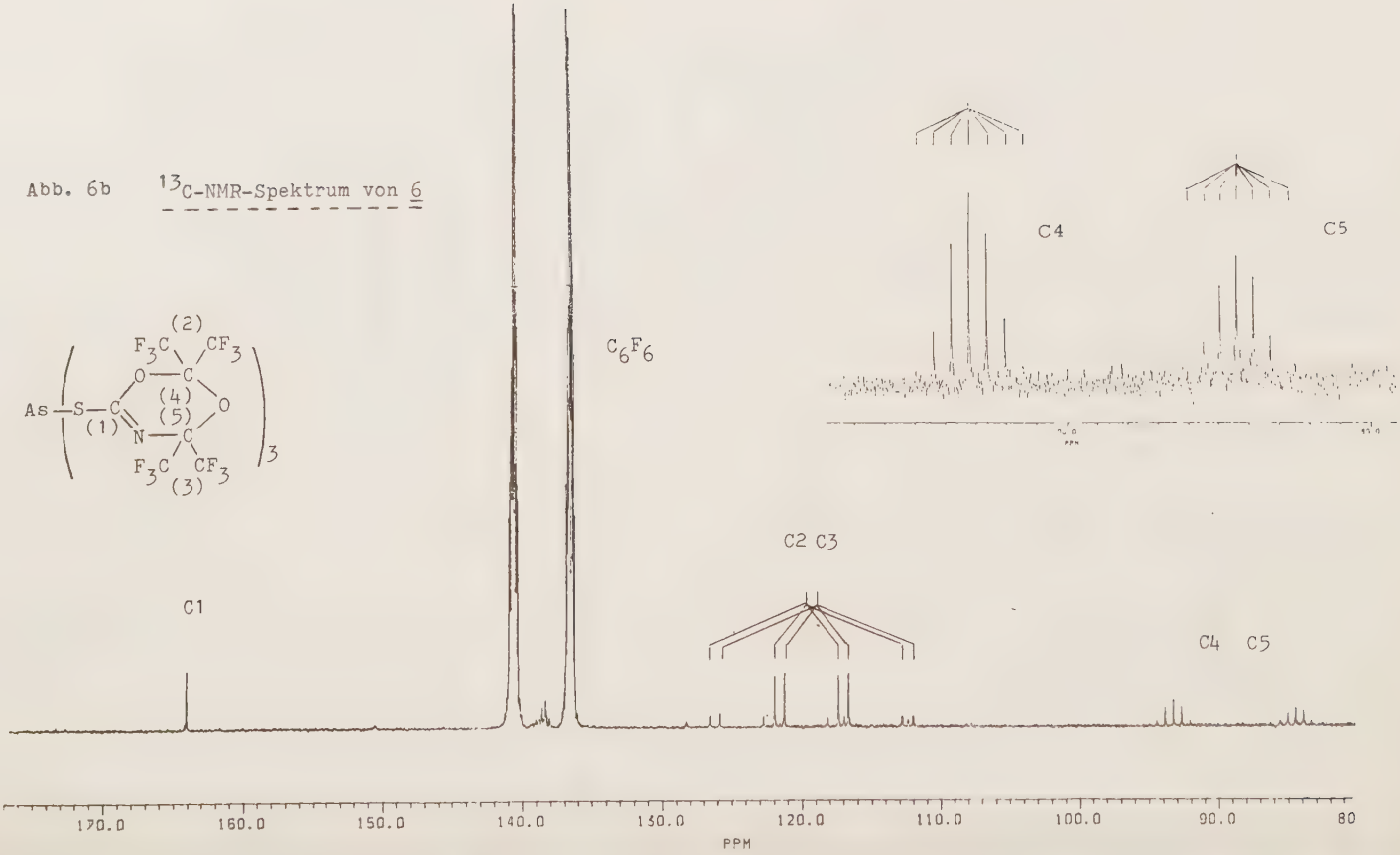


Abb. 6b ^{13}C-NMR-Spektrum von 6



4. Darstellung der Verbindungen 5 - 8

4.1. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 5, Tris[2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,5-dioxazin-4-yl]trithiophosphan:

2.05g (10mmol) $P(NCS)_3$ werden in 50ml CH_3CN vorgelegt und auf -186°C abgekühlt. Dazu werden 9.7g (60mmol) HFA und 0.1g (1mmol) NEt_3 kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird nicht umgesetztes HFA i.Vak. abgezogen, von der Mutterlauge abdekantiert und mit $C_2F_3Cl_3$ aufgenommen. Kristallisation aus C_6F_6 ergibt 2.5g(21%) 5 in Form farbloser Kristalle.

$C_{21}F_{36}N_3O_6PS_3$	Ber.:	C 21.0 F 56.9
1201.3	Gef.:	C 20.7 F 56.5

IR : 1660 st, 1320 m, 1290 msh, 1280 stsh, 1255 st, 1235 st, 1175 stbr, 1130 m, 1080 m, 1040 s, 980 msh, 970 st, 805 m, 740 m, 715 m, 705 cm^{-1}m.

Smp. : 87-88°C (Zers.)

4.2. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 6, Tris[2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,5-dioxazin-4-yl]trithioarsan:

2.5g (10mmol) $As(NCS)_3$, 0.1g (1mmol) NEt_3 und 9.7g (60mmol) HFA werden in 50ml CH_3CN zur Reaktion gebracht. Es wird wie unter 5 aufgearbeitet. Beim Digerieren mit $C_2F_3Cl_3$ geht das Produkt in Lösung, der gelbe Rückstand wird verworfen. Kristallisation aus C_6F_6 ergibt 3.4g(27%) farblose Kristalle von 6.

$C_{21}AsF_{36}N_3O_6S_3$	Ber.:	C 20.3 F 54.9 As 6.0
1245.3	Gef.:	C 20.4 F 56.6 As 5.9

IR : 1640 st, 1320 st, 1290 st, 1270 sst, 1230 sst, 1170 stbr, 1080 m, 975 st, 875 m, 740 msh, 725 m, 705 cm^{-1}m.

Smp. : 111-112°C (Zers.)

4.3. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 7 :

2.05g (10mmol) $P(NCS)_3$ und 3.32g (20mmol) HFA werden in 50ml CH_3CN wie unter 5 zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen auf Raumtemp. färbt sich die Lösung intensiv rotbraun. Es wird noch 5h gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das zurückgebliebene braune Öl wird bei 63-65°C/ 0.01mbar destilliert. Durch nochmalige fraktionierte Destillation kann 7 in einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 92% erhalten werden. Ausb. 3.0g(54%). Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit ist extrem hydrolyseempfindlich.

$C_9F_{12}N_3O_2PS_3$ 537.3

IR : 1960 sstbr, 1608 m, 1328 m, 1300 st, 1240 sst, 1180st, 1140 st, 1105 st, 1080 mbr, 1020 s, 990 st, 960 st, 820 s, 790 m, 760 m, 730s, 715 cm^{-1}m.

MS : $(M)^+$ 537(12), $(M-NCS)^+$ 479(54), $((CF_3)_2CNCS)^+$ 208(100)

Kp. : 63-65°C/0.01mbar

4.4. Arbeitsvorschrift zur Synthese von von 8 :

Zu 3.1g (20mmol) $P(NCO)_3$ in 50ml CH_3CN werden 6.6g (40mmol) HFA bei -186°C kondensiert. Es wird auf -20°C erwärmt und 5h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend werden unumgesetztes HFA und Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Aus dem festen Rückstand wird 8 bei 20°C/0.01 mbar heraussublimiert. Ausb. 4.4g (47%), farblose,stark lichtbrechende Kristalle.

$C_9F_{12}N_3O_5P$ Ber.: C 22.8 F 48.1
473.1 Gef.: C 22.1 F 47.3

IR : 2300 st, 2270 sst, 1805 st, 1430 m, 1385 m, 1325 msh, 1300 st, 1280 m, 1245 st, 1220 msh, 1185 s, 1150 m, 1135 st, 1015 m, 985 st, 830 m, 785 st, 760 st, 740 m, 715 cm^{-1}s.

E. Nucleophile Additionsreaktionen von NCS^- und $NCSe^-$ an HFA

1. Abbau von NCS^- durch Hexafluoraceton

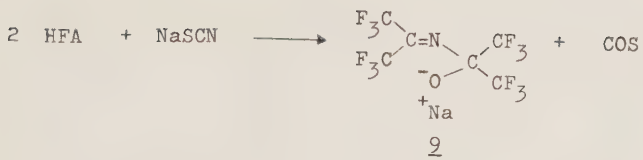
Die oben diskutierten Beispiele zeigen, daß kovalent gebundene Nitrile der V. und VI. Hauptgruppe nur unter der aktivierenden Wirkung eines Katalysators mit HFA reagieren. Dagegen sollten sich anionische Spezies mit entsprechenden nucleophilen Eigenschaften auch ohne Katalysator mit HFA umsetzen lassen. Im Hinblick auf die Derivate des $P(SCN)_3$ und des $As(SCN)_3$ (siehe C.2.) interessierte uns besonders das Reaktionsverhalten von HFA gegenüber NCE-Anionen (E=S,Se).

Das Thiocyanat-Anion kann als ambidentes Nucleophil durch folgende zwei Resonanzstrukturen beschrieben werden [93,94].

$$\left[\,|N\equiv C-\underline{S}|\,\right]^- \longleftrightarrow \left[\,\overset{\ominus}{|}N=C=S\rangle\,\right]^-$$

In nucleophilen Substitutionsreaktionen werden daher, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Thiocyanate, Isothiocyanate oder Gemische erhalten. Die Reaktion mit HFA in Acetonitril verläuft unkatalysiert unter milden Bedingungen. Ein ionisches 1:1-Addukt der Konstitution a oder b konnten wir nicht isolieren.

Statt dessen beobachten wir einen Abbau des Thiocyanatanions und die Bildung von 9, wenn HFA im Überschuß eingesetzt wird [95].



9

Bei 9 handelt es sich um das Natriumsalz des N-(2-hydroxy-hexafluorisopropyl)hexafluorisopropylidenimins, das hier in einem Reaktionsschritt zugänglich wird, während aus HFA und NH_3, bzw. prim. oder sek. Aminen dargestellte Aminoalkohole nur durch Einwirkung von $POCl_3$/Pyridin zu den entsprechenden Iminen entwässert werden können [96]. Durch Umkristallisieren unter Zusatz von Dimethoxyethan (DME) erhalten wir von 9 geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse [95].

Abb.7 zeigt die Molekülstruktur von 9. Im Kristall liegen Dimere vor. Zwei Anionen sind über zwei Sauerstoffatome und zwei Natriumionen miteinander verknüpft. Eine zweizählige Drehachse geht durch die Mitte des von O(1), O(1'), Na und Na' aufgespannten Rhombus. Die Gerüstatome der Anionen, O(1), N, C(4), C(5) und C(6), liegen nahezu in der Ebene dieser Drehachse. Durch Chelatisierung mit je einem zweizähnigen Ethermolekül weisen die Natriumionen verzerrt tetraedrische Koordination auf. Die Länge der C=N-Doppelbindung wurde zu 120.9(9)pm bestimmt. Für die Stammverbindung, das Hexafluorpropanimin, ergeben Mikrowellenuntersuchungen einen C=N-Abstand von 129.4(2.9)pm [97]. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 angegeben.

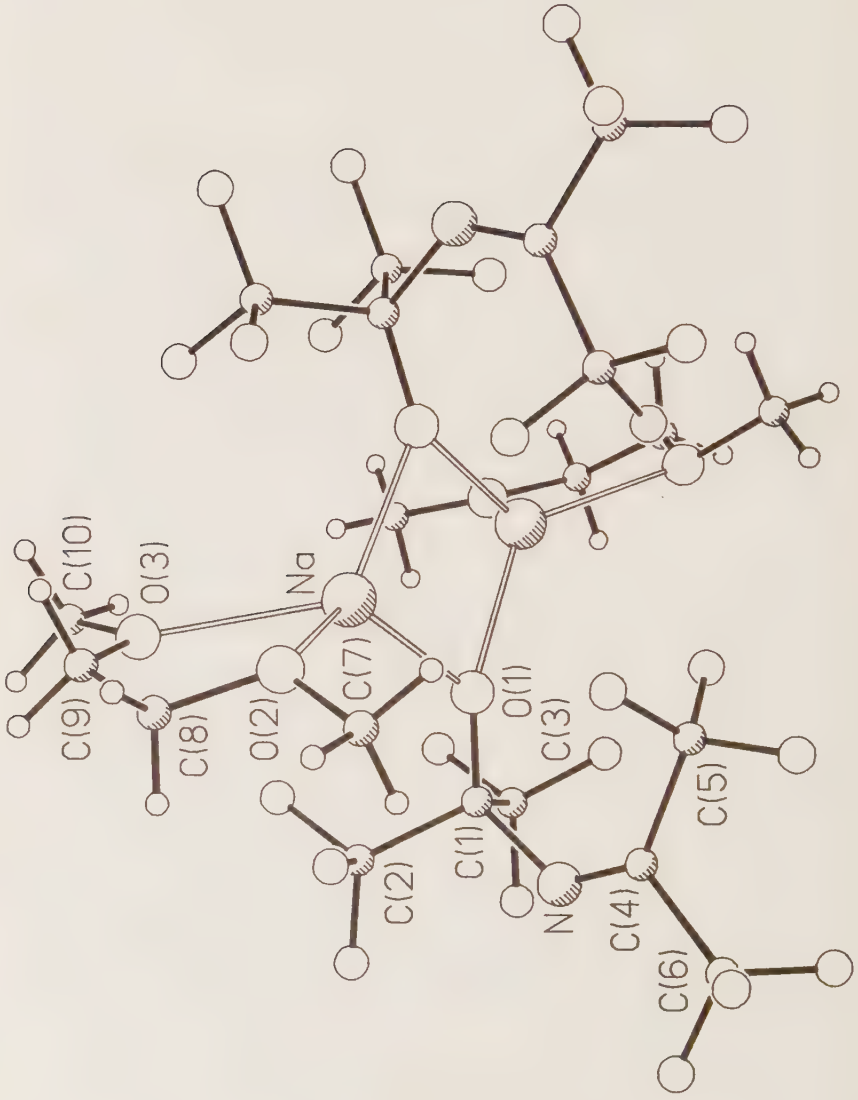


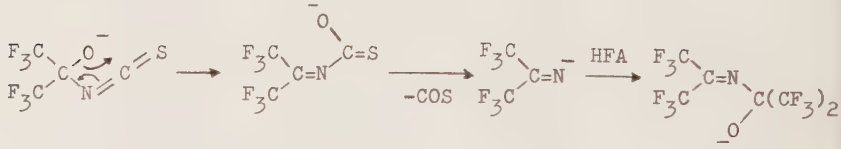
Abb.7 Struktur des Dimeren von 9

Tabelle 15 : Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 9

Na-O(1)	226.5(5)	Na-O(1a)	224.3(4)
O(1)-C(1)	132.9(6)	O(1)-Naa	224.3(4)
C(1)-C(2)	154.9(10)	C(1)-C(3)	154.3(10)
C(1)-N	147.1(8)	C(2)-F(21)	133.6(10)
C(2)-F(22)	131.9(9)	C(2)-F(23)	132.1(10)
C(3)-F(31)	135.0(10)	C(3)-F(32)	130.9(9)
C(3)-F(33)	129.3(10)	N-C(4)	120.9(9)
C(4)-C(5)	158.9(11)	C(4)-C(6)	153.6(13)
C(5)-F(51)	130.9(11)	C(5)-F(52)	130.5(10)
C(5)-F(53)	131.9(10)	C(6)-F(61)	131.1(12)
C(6)-F(62)	129.4(13)	C(6)-F(63)	131.6(13)
C(8)-C(9)	135.0(17)	C(8)-O(2)	138.6(12)
C(9)-O(3)	137.6(13)	O(2)-C(7)	138.8(13)
O(3)-C(10)	140.2(11)		

O(1)-Na-O(1a)	89.7(1)	Na-O(1)-C(1)	131.2(3)
Na-O(1)-Naa	90.0(1)	C(1)-O(1)-Naa	136.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)	109.3(5)	O(1)-C(1)-C(3)	110.8(5)
C(2)-C(1)-C(3)	112.2(6)	O(1)-C(1)-N	119.3(6)
C(2)-C(1)-N	102.3(5)	C(3)-C(1)-N	102.5(5)
C(1)-C(2)-F(21)	110.7(6)	C(1)-C(2)-F(22)	115.2(7)
F(21)-C(2)-F(22)	106.0(7)	C(1)-C(2)-F(23)	110.3(6)
F(21)-C(2)-F(23)	105.8(7)	F(22)-C(2)-F(23)	108.3(6)
C(1)-C(3)-F(31)	109.8(6)	C(1)-C(3)-F(32)	114.6(6)
F(31)-C(3)-F(32)	104.5(7)	C(1)-C(3)-F(33)	111.9(7)
F(31)-C(3)-F(33)	105.7(6)	F(32)-C(3)-F(33)	109.6(6)
C(1)-N-C(4)	127.9(5)	N-C(4)-C(5)	130.2(6)
N-C(4)-C(6)	118.0(7)	C(5)-C(4)-C(6)	111.6(7)
C(4)-C(5)-F(51)	109.5(6)	C(4)-C(5)-F(52)	109.6(7)
F(51)-C(5)-F(52)	109.4(7)	C(4)-C(5)-F(53)	110.5(6)
F(51)-C(5)-F(53)	110.1(7)	F(52)-C(5)-F(53)	107.7(7)
C(4)-C(6)-F(61)	109.3(9)	C(4)-C(6)-F(62)	114.5(8)
F(61)-C(6)-F(62)	108.7(9)	C(4)-C(6)-F(63)	111.0(8)
F(61)-C(6)-F(63)	106.0(8)	F(62)-C(6)-F(63)	106.9(9)
C(9)-C(8)-O(2)	118.5(9)	C(8)-C(9)-O(3)	116.6(9)
C(7)-O(2)-C(8)	115.4(8)	C(9)-O(3)-C(10)	119.3(8)

Zur Erklärung des Reaktionsablaufes nehmen wir an, daß das primär gebildete ionische 1:1-Addukt zum substituierten Imin umlagert und anschließend COS abspaltet. Nucleophile Addition des resultierenden Imin-Anions an ein weiteres HFA-Molekül ergibt 9.

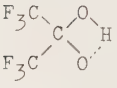


9 ist unserer Meinung nach eine interessante Vorstufe, mit der in einem Schritt vier Trifluormethylgruppen übertragen werden können.

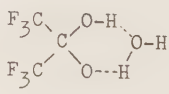
1.1. Hydrolyse von $(CF_3)_2C{=}NC(CF_3)_2ONa$ 9

In wässriger Lösung wird 9 erwartungsgemäß vollständig hydrolysiert. Führt man die Hydrolyse in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid durch, so scheiden sich nach einigen Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung $(CF_3)_2C(OH)_2 \cdot (CF_3)_2C(O)OH^- PPH_4^+$ 10 ab [95].

Es ist ein Charakteristikum von fluorierten Alkoholen, daß sie in wässriger Lösung wesenlich stärker dissoziiert sind als die nicht fluorierten Verbindungen. Dabei werden neben dem induktiven Effekt auch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen oder die Bildung ringförmiger Assoziate, wie in a und b, zur Erklärung der gesteigerten Acidität herangezogen [98].



a



b

Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von 10 konnten die Positionen der Wasserstoffatome lokalisiert werden. Es zeigt sich, daß zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.

In Abb.8 ist das wesentliche Strukturmerkmal von 10, das tetramere Dianion, abgebildet. Die Tetraphenylphosphonium-Kationen sind zur besseren Übersicht weggelassen. Strukturtypen wie a oder b können wir im Festkörper somit nicht bestätigen. In dem Tetramer ist nur ein Satz symmetrieunabhängiger Atome numeriert, die restlichen Atome gehen durch die vierzählige Drehspiegelachse aus diesen hervor. Die Lagebestimmung der Wasserstoffatome zeigt, daß neben zwei symmetrischen Wasserstoffbrücken, mit H(1) unterhalb und dem symmetrieäquivalenten H(1′) oberhalb der Zeichenebene, weitere vier unsymmetrische Wasserstoffbrücken vorliegen.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 10

C(1)-O(1)	135.9(6)	C(1)-O(2)	139.4(6)
C(1)-C(2)	155.0(7)	C(1)-C(3)	152.8(8)
O(1)-H(1)	123.4(4)	O(2)-H(2)	86.4(72)
C(2)-F(1)	134.3(6)	C(2)-F(2)	131.3(8)
C(2)-F(3)	131.3(8)	C(3)-F(4)	134.5(7)
C(3)-F(5)	132.1(7)	C(3)-F(6)	130.3(7)
H(1)-O(1a)	123.4(3)		

O(1)-C(1)-O(2)	115.3(4)	O(1)-C(1)-C(2)	107.2(4)
O(2)-C(1)-C(2)	105.2(4)	O(1)-C(1)-C(3)	109.8(4)
O(2)-C(1)-C(3)	107.8(4)	C(2)-C(1)-C(3)	111.5(4)
C(1)-O(1)-H(1)	120.2(4)	C(1)-O(2)-H(2)	110.7(48)
C(1)-C(2)-F(1)	111.9(5)	C(1)-C(2)-F(2)	112.2(4)
F(1)-C(2)-F(2)	106.9(5)	C(1)-C(2)-F(3)	111.5(5)
F(1)-C(2)-F(3)	106.1(4)	F(2)-C(2)-F(3)	107.9(5)
C(1)-C(3)-F(4)	111.8(4)	C(1)-C(3)-F(5)	110.7(4)
F(4)-C(3)-F(5)	105.7(5)	C(1)-C(3)-F(6)	113.5(5)
F(4)-C(3)-F(6)	106.9(5)	F(5)-C(3)-F(6)	107.8(5)
O(1)-H(1)-O(1a)	178.3(47)		

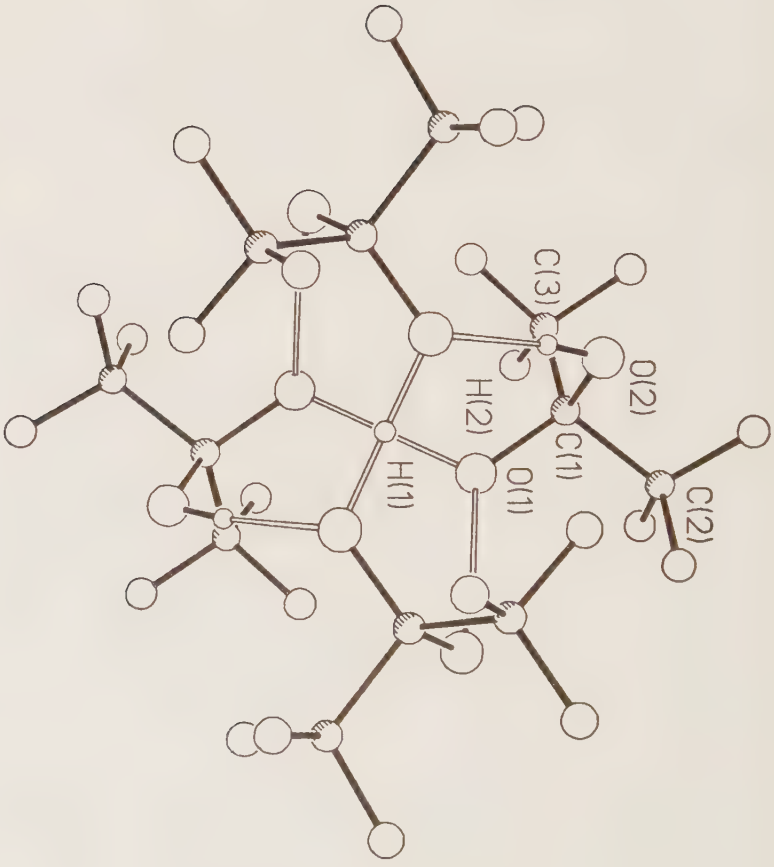


Abb. 8 Struktur des tetrameren Dianions von 10

2. Deoxigenierung von Hexafluoraceton durch SCN^-

Ionische 1:1-Addukte, wie sie in Abschnitt E.1. beschrieben sind, können wir auch durch Variieren der Stöchiometrie nicht nachweisen. So beobachten wir sowohl bei äquimolaren Mengen, wie auch bei einem Unterschuß von HFA, einen komplexen Reaktionsablauf und können in 7% Ausbeute die kovalente Verbindung 11 in Form fabloser Kristalle isolieren [95]. 11 ist weder sauerstoff- noch hydrolyseempfindlich. Elementaranalyse und hochauflösende Massenspektrometrie ergeben die Molekülzusammensetzung $C_{22}F_{30}N_6S_6$ 11. Die zur vollständigen Charakterisierung durchgeführte röntgenographische Strukturanalyse zeigt, daß 11 aus zwei identischen 1,4,6,9-Thiatriazaspiro-[4.5]deka-3,6,9-trienen aufgebaut ist, die durch zwei Disulfidbrücken in 3,7'- und 3',7-Position miteinander verknüpft sind.

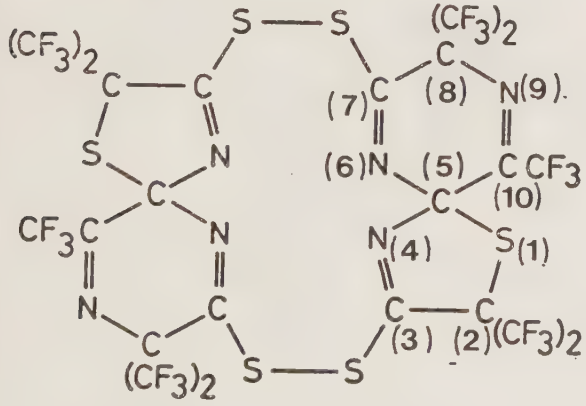


Abb. 9 Strukturformel von 11

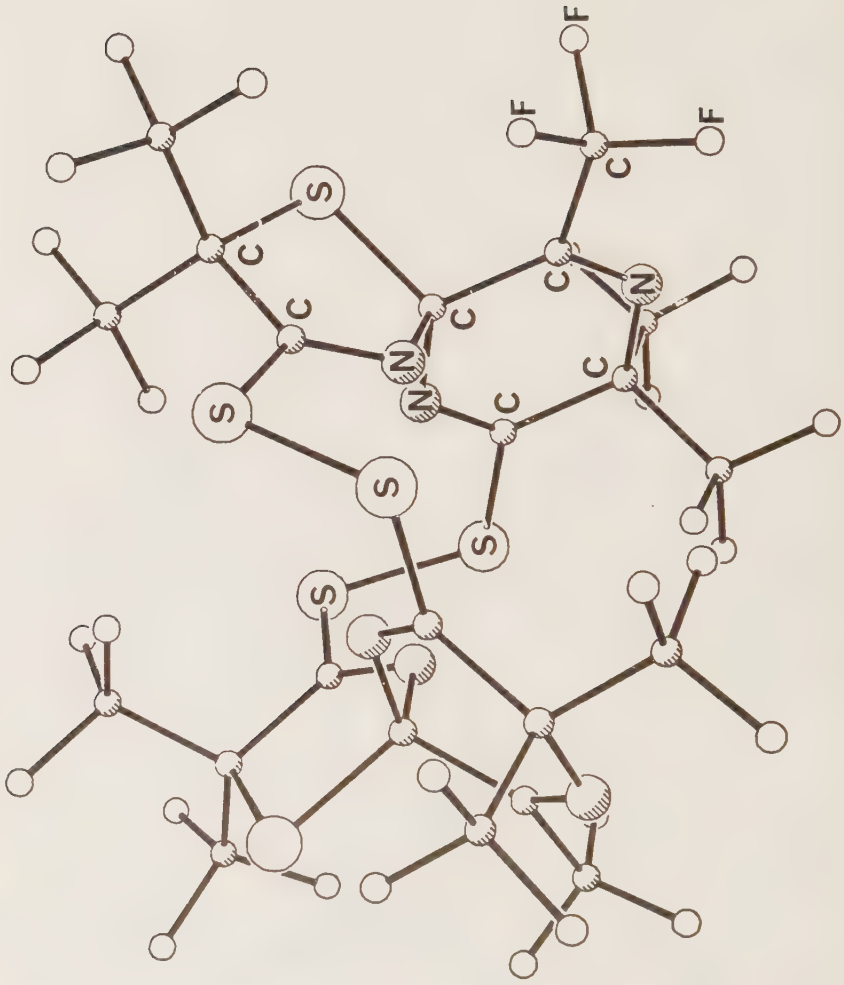


Abb. 10 Molekülstruktur von 11

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 11

C(3)-N(4)	125.2(6)	C(3')-N(4')	126.7(5)
N(6)-C(7)	124.8(6)	N(6')-C(7')	125.3(5)
N(9)-C(10)	125.1(6)	N(9')-C(10')	125.3(5)
S-S'	202.6(3)	S-S'	202.7(3)
C(3)-S-S'	101.4(2)	S-S'-C(7')	103.8(2)
C(7)-S-S'	103.2(2)	S-S'-C(3')	103.0(2)

Tabelle 18 : Kristalldaten von 11

Raumgruppe $P2_1/c$

Zellkonstanten a = 1921.2(4), b = 1146.2(3), c = 1763.3(4) pm

β = 109.21(2) °

Z = 4, D_{ber} = 2.012 Mgm^{-3}, R = 0.052

Die fünf- und sechsgliedrigen Ringe sind planar und über die Spiro-Kohlenstoffe senkrecht miteinander verknüpft. Der S-S-Abstand in den Disulfidbrücken beträgt 202.5(5)pm und ist nahezu identisch zu dem S-S-Abstand des Reaktionsproduktes aus $(SCN)_2$ und HFA (202.0(2)pm) [89]. Am Aufbau des Molekülgerüstes sind sechs SCN-Einheiten und sechs HFA-Fragmente beteiligt, wobei die Keton Moleküle vollständig deoxygeniert wurden. In zwei Fällen wurden Kohlenstoff-Kohlenstoff- Bindungen gebrochen und CF_3-Gruppen abgespalten. Für eine C-C-Bindungsspaltung an HFA unter derartig milden Bedingungen gibt es bislang nur wenige Beispiele [99,100].

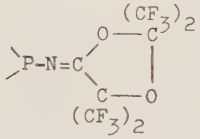
3. Reaktion von $NCSe^-$ mit Hexafluoraceton

Mit dem vom Schwefel zum Selen zunehmenden metallischen Charakter wird die Element-Kohlenstoff-Bindung im NCE^--Anion (E=S,Se) labiler. So reagiert Kaliumselenocyanat mit HFA unter Abscheidung von elementarem Selen zu dem Salz 12. Auch hier erhalten wir, wie bei 9, durch Kristallisieren unter Zusatz von DME gut ausgebildete, farblose Kristalle.

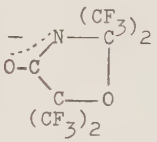
$$KSeCN \xrightarrow{2\ HFA/CH_3CN/DME} \underset{12}{C_6F_{12}O_2CN^-K^+ \cdot 1/2DME} + 1/x\ Se_x$$

Die Struktur von 12 kann mittels spektroskopischer Methoden nicht aufgeklärt werden. Einerseits beobachteten wir in Reaktionen von HFA mit Nitrilen der V. Hauptgruppe, wie $CF_3P(CN)_2$ und $P(CN)_3$, das Strukturelement a mit exocyclischer C=N-Doppelbindung [49], andererseits berichteten Middleton et al.

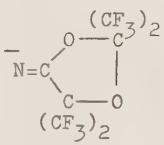
über die Reaktion von HFA mit NaCN, in der das Anion b durch eine Chapman-Umlagerung [101] aus dem instabilen Zwischenprodukt c entsteht [102,103].



a



b



c

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse hat das Anion von 12 mit hoher Wahrscheinlichkeit die in b angegebene Struktur. Die Strukturanalyse, speziell die Unterscheidung von Stickstoff und Sauerstoff, wird durch die hohe Thermalbewegung der CF_3-Gruppen sehr erschwert.

In Abb.11 ist die Struktur des Anions und die vollständige Koordinationssphäre des Kaliumions dargestellt. Im Gegensatz zu 9 liegen im Kristall keine isolierten Dimere vor. Das Kaliumion ist verzerrt fünffach koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei Ethersauerstoffe, die exocyclischen Sauerstoffe zweier Anionen, sowie das Stickstoffatom eines dritten Anions gebildet. Eine weitere Koordination wird durch die abschirmende Wirkung der CF_3-Gruppen verhindert. Das Anion ist nahezu planar.

4. Diskussion der Spektren der Verbindungen 9 - 12

4.1. Infrarotspektren

Die IR-Absorption der C=N-Doppelbindung in 9 liegt bei 1700cm^{-1} und ist sehr schwach. Für die drei unterschiedlichen C=N-

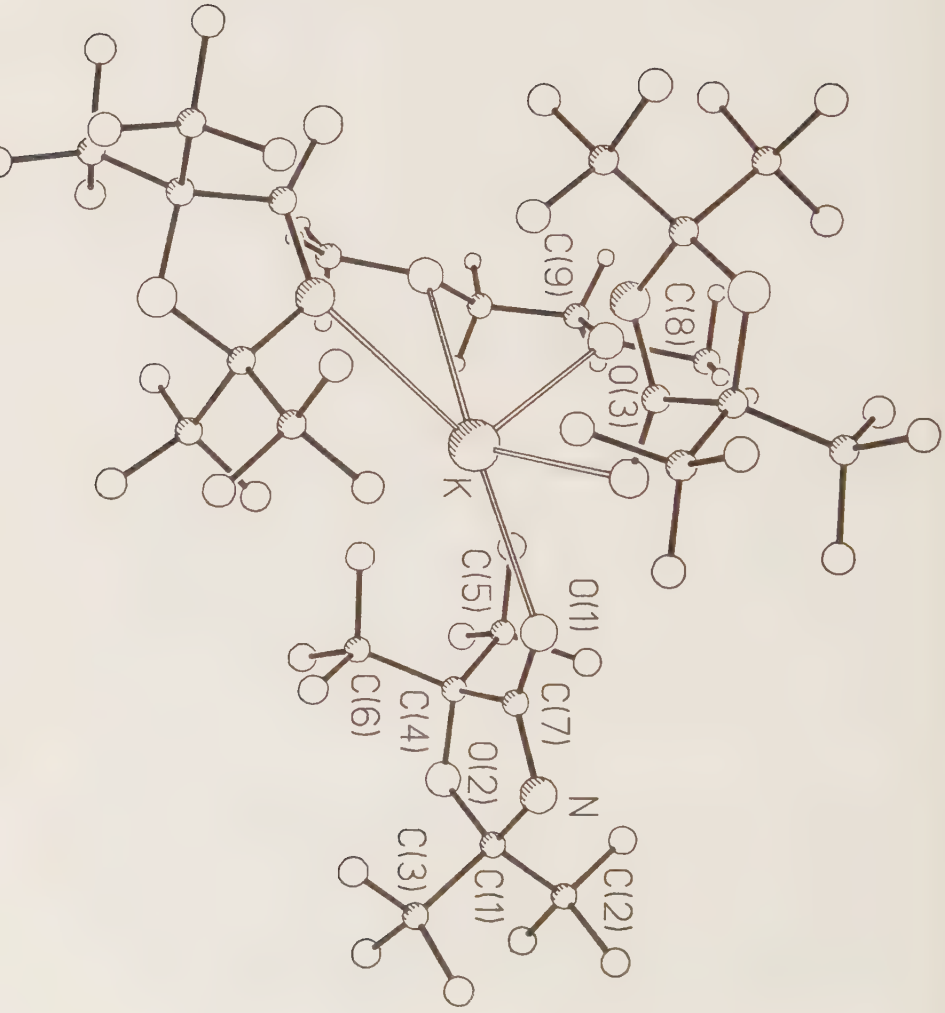


Abb. 11 Struktur von 12 mit vollständiger Koordinationssphäre von K^+

Tabelle 19: Bindungslängen (pm) und -winkel von 12

K-Kc	386.4(5)	K-O(3a)	278.1(8)
K-O(1a)	274.3(5)	K-O(1b)	267.1(5)
N-C(1)	140.6(8)	N-C(7)	131.5(7)
O(2)-C(1)	143.8(7)	O(2)-C(4)	140.1(7)
O(3)-C(8)	141.3(13)	O(3)-C(9)	133.4(10)
O(3)-Kc	278.1(8)	O(1)-C(7)	123.6(7)
O(1)-Ka	274.2(5)	O(1)-Kb	267.1(5)
C(1)-C(2)	151.6(10)	C(1)-C(3)	156.6(11)
C(2)-F(21)	131.8(9)	C(2)-F(22)	134.6(11)
C(2)-F(23)	129.5(11)	C(3)-F(31)	132.0(9)
C(3)-F(32)	130.2(10)	C(3)-F(33)	130.3(10)
C(4)-C(5)	153.1(10)	C(4)-C(6)	150.8(10)
C(4)-C(7)	153.3(8)	C(5)-F(51)	131.1(10)
C(5)-F(52)	129.7(9)	C(5)-F(53)	129.8(10)
C(6)-F(61)	128.9(9)	C(6)-F(62)	131.9(9)
C(6)-F(63)	134.9(8)	C(9)-C(9a)	139.8(24)

C(1)-N-C(7)	107.6(5)	C(1)-O(2)-C(4)	107.1(4)
C(8)-O(3)-C(9)	117.5(8)	C(9)-O(3)-Kc	117.8(7)
C(7)-O(1)-Ka	141.4(4)	C(7)-O(1)-Kb	113.0(3)
N-C(1)-O(2)	110.6(5)	N-C(1)-C(2)	111.4(6)
O(2)-C(1)-C(2)	107.1(5)	N-C(1)-C(3)	110.7(6)
O(2)-C(1)-C(3)	106.1(5)	C(2)-C(1)-C(3)	110.8(6)
C(1)-C(2)-F(21)	113.1(6)	C(1)-C(2)-F(22)	112.5(7)
F(21)-C(2)-F(22)	104.9(6)	C(1)-C(2)-F(23)	113.1(6)
F(21)-C(2)-F(23)	106.7(7)	F(22)-C(2)-F(23)	106.0(7)
C(1)-C(3)-F(31)	109.5(6)	C(1)-C(3)-F(32)	112.6(7)
F(31)-C(3)-F(32)	107.0(6)	C(1)-C(3)-F(33)	110.4(6)
F(31)-C(3)-F(33)	109.9(7)	F(32)-C(3)-F(33)	107.4(7)
O(2)-C(4)-C(5)	109.1(5)	O(2)-C(4)-C(6)	107.7(5)
C(5)-C(4)-C(6)	110.5(5)	O(2)-C(4)-C(7)	104.0(4)
C(5)-C(4)-C(7)	112.6(6)	C(6)-C(4)-C(7)	112.6(5)
C(4)-C(5)-F(51)	110.1(5)	C(4)-C(5)-F(52)	112.9(6)
F(51)-C(5)-F(52)	104.4(7)	C(4)-C(5)-F(53)	112.7(7)
F(51)-C(5)-F(53)	107.6(6)	F(52)-C(5)-F(53)	108.7(6)
C(4)-C(6)-F(61)	113.0(6)	C(4)-C(6)-F(62)	112.5(6)
F(61)-C(6)-F(62)	108.3(6)	C(4)-C(6)-F(63)	111.7(6)
F(61)-C(6)-F(63)	105.1(6)	F(62)-C(6)-F(63)	105.7(6)
N-C(7)-O(1)	127.9(5)	N-C(7)-C(4)	110.7(5)
O(1)-C(7)-C(4)	121.4(5)	O(3)-C(9)-C(9a)	117.4(7)

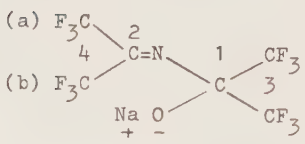
Doppelbindungen der polycyclischen Verbindung 11 beobachten wir zwei Absorptionen mittlerer Intensität bei 1635cm^{-1} und 1620cm^{-1}.

Die zwei Arten von Wasserstoffbrücken in 10 geben Anlaß zu zwei Absorptionen. Bei Einbettung in KBr absorbiert die symmetrische O··H··O Einheit bei 3140cm^{-1}, die asymmetrische bei 3340cm^{-1}.

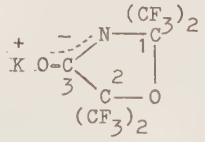
4.2. NMR-Spektren

4.2.1. ^{13}C-NMR-Spektren

Das Spektrum von 9 weist drei Signalgruppen auf. Neben dem Septett des tetragonalen Kohlenstoffes C1 bei 95.4ppm beobachten wir ein weiteres Septett bei 142.7ppm, das dem Imin-Kohlenstoff C2 zugeordnet ist. Die Resonanzen von C3 und C4 fallen zusammen.



9



12

Die für C1 und C3 in 12 zu erwartende Signalverbreiterung durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Stickstoffkerns,können wir nicht beobachten. Dem von Stickstoff und Sauerstoff flankierten C1 ordnen wir das Septett bei 101.6ppm zu, C2 das Septett bei 81.4ppm [75]. Das Resonanzsignal des trigonalen Kohlenstoffes C3 liegt bei 166.9ppm.

4.2.2. ^{19}F-NMR-Spektren

Obwohl im ^{13}C-NMR-Spektrum von 9 für alle CF_3-Kohlenstoffe nur ein Resonanzsignal gefunden wird, zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum, daß die Inversion am Stickstoff bei Raumtemperatur gehindert ist. CF_3(a) und CF_3(b) sind nicht äquivalent, zeigen jedoch schon eine deutliche Signalverbreiterung. Die Energiebarriere für die Inversion scheint niedriger zu sein als in dem von Abel und Burton dargestellten kovalenten Me_3SnO-$(F_3C)_2C$-$N=C(CF_3)_2$ [104], in dem die CF_3-Gruppen am Iminkohlenstoff bei Raumtemperatur scharfe Signale ergeben.

Im Spektrum von 11 erscheinen drei komplexe Multipletts mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:1, wobei die CF_3-Gruppen am Iminkohlenstoff mit -65.0ppm die größte Tieffeldverschiebung aufweisen.

Tabelle 20: ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-NMR-Daten der Verbindungen 9 - 12 1) (DME), 2) (CH_3CN), 3) ($CFCl_3$)

	δ_H	δ_C	δ_F
9 [1]		95.4 $^2J_{CF}$=28	-56.3(3F), -69.7(3F)
		122.3 $^1J_{CF}$=297	-78.1(6F)
		142.7 $^2J_{CF}$=36	
10 [2]	6.34(3H)	94.3 $^2J_{CF}$=32	-83.4
	7.73(20H)	124.4 $^1J_{CF}$=292	
11 [3]			-65.0(6F), -66.2(12F)
			-69.2(12F)
12 [2]		81.4 $^2J_{CF}$=31	-69.1(6F), -74.8(6F)
		101.6 $^2J_{CF}$=31	$^6J_{FF}$=5
		121.9 $^2J_{CF}$=286	
		122.5 $^2J_{CF}$=289	
		166.9	

4.3. Massenspektren

Im Spektrum von 11 tritt der Molekülpeak mit einer Intensität von 42% auf (EI) und die Abspaltung einer CF_3-Gruppe führt zum Basispeak. Der Peak bei m/e=555 kann (M/2) zugeordnet werden. Um die ionischen Spezies 9 und 12 zu charakterisieren wurde die "Fast Atom Bombardment" (FAB)-Ionisierung angewandt [105,106]. Im Spektrum von 9 (Anionen-Registrierung) treten neben dem Basispeak bei m/e=164 ($(CF_3)_2CN$) und dem Peak des Anions (A) m/e=330 (22%) eine Vielzahl weiterer Signale auf.

Für 12 erhalten wir dagegen ein äußerst linienarmes Spektrum (Anionen-Registrierung). Der Basispeak bei m/e=358 ist dem Anion (A) von 12 zuzuordnen. Bei m/e=192 wird (A-HFA) (54%) registriert und bei m/e=755 ein Cluster aus zwei Anionen und einem Kation (2A+K) (44%). Erstaunlicherweise ist die Clusterbildung mit der Glycerinmatrix weitgehend unterdrückt (Abb.12).

5. Darstellung der Verbindungen 9 - 12

5.1. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 9, Natrium-Salz des N(2-hydroxyhexafluorisopropyl)hexafluorisopropyliden-imins · DME:

2g (25mmol) NaSCN werden in 50ml CH_3CN gelöst und auf -186°C gekühlt. Dazu werden 8.3g (50mmol) HFA kondensiert. Nach Auftauen auf Raumtemp. wird noch 24h gerührt und zum Aufarbeiten alles Flüchtige i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wird mit 10ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und zwei Mal aus CH_2Cl_2/DME 20/1 umkristallisiert. Ausb. 3.7g(34%) farblose Kristalle.

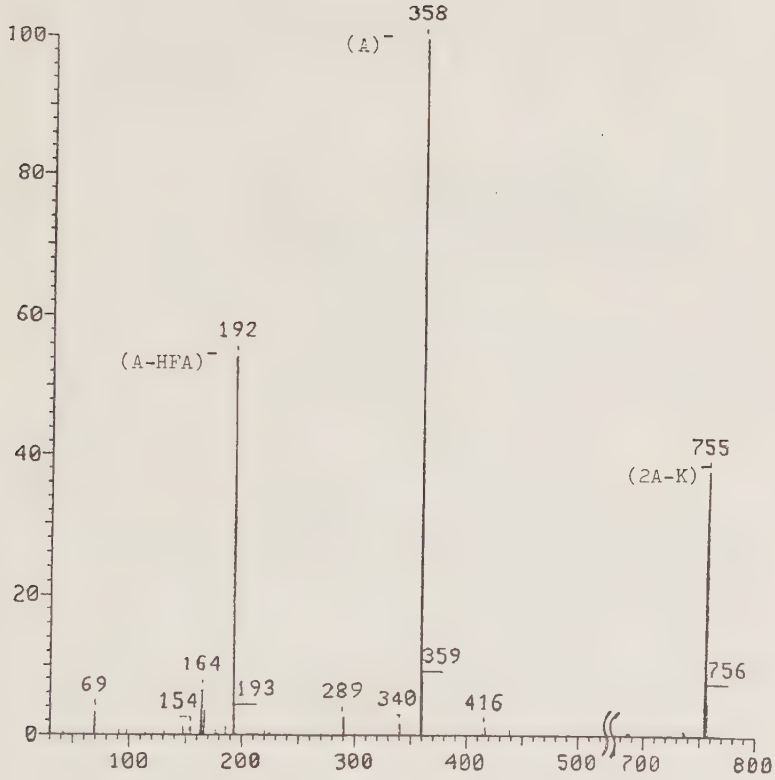


Abb. 12 Massenspektrum von 12 , FAB-Ionisation (Anionen-Registrierung)

$C_{10}H_{10}F_{12}NNaO_3$ Ber.: C 27.1 H 2.3 F 51.4 N 3.2
443.2 Gef.: C 27.4 H 2.3 F 52.0 N 3.2

IR : 1700 s, 1305 st, 1230 sst, 1210 st, 1190 sst, 1150 m, 1135 m, 1085 m, 990 s, 970 st, 960 m, 860 s, 740 s, 720 cm^{-1} m.

Smp. : 84-85°C (Zers.)

5.2. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 10 :

1.5g (3.4mmol) 9 werden in eine Lösung von 1.25g (3.4mmol) Ph_4PCl in 20ml Wasser gegeben. Nach 48h scheiden sich farblose Kristalle von 10 ab. Ausb. 0.3g(12%)

$C_{30}H_{23}F_{12}O_4P$ Ber.: C 51.0 H 3.3 F 32.3 P 4.4
706.5 Gef.: C 49.7 H 3.3 F 33.3 P 4.5

IR : 3440 mbr, 3140 mbr, 1535 s, 1485 s, 1445 m, 1440 m, 1320 m, 1300 m, 1240 msh, 1200sst, 1110 sst, 1090 m, 1075 m, 970 m, 960 m, 735 m, 730 cm^{-1} m.

5.3. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 11, Bis-3,7',3',7-epidithio-1,4,6,9-thiatriaza[4.5]spirodeka-3,6,9-trien :

4.0g (50mmol) KSCN und 8.3g (50mmol) HFA werden in 100ml CH_3CN wie in 4.1. umgesetzt. Nach 24h wird der aus der braunschwarzen Reaktionslösung ausgefallene Feststoff abgetrennt, mit CH_3CN gewaschen und mit $C_2F_3Cl_3$ aufgenommen. Nach Filtrtion und Abziehen des Lösungsmittels wird mit Petrolether digeriert. Bei 0°C kristallisiert 11 aus. Ausb. 0.65g(7%) farblose Kristalle.

$C_{22}F_{30}N_6S_6$ Ber.: C 23.8 F 51.3 N 7.6 S 17.3
1109.8 Gef.: C 24.2 F 49.7 N 8.0 S 17.8

IR : 1635 m, 1620 m, 1355 m, 1280 st, 1260 st, 1240 st, 1230 st, 1215 st, 1180 st, 1170 st, 1110 m, 1060 m, 1000 msh, 980 st, 950 st, 880 s, 750 m, 730msh, 725 m, 640 cm^{-1}s.

Smp. : 182-183°C

5.4._ Arbeitsvorschrift zur Synthese von 12, Kalium-Salz des 2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-oxazolidin-4-ons · 1/2DME :

3.6g (25mmol) KSeCN und 8.3g (50mmol) HFA werden in 50ml CH_3CN wie in 4.1. umgesetzt, isoliert und umkristallisiert. Ausb. 1.2g (11%) farblose Kristalle.

$C_9H_5F_{12}KNO_3$ Ber.: N 3.2 F 51.5
442.2 Gef.: N 3.0 F 51.4

IR : 1660 st, 1320 m, 1300 m, 1280 m, 1270 m, 1250 m, 1225st, 1200 st, 1165 st, 1125 s, 1110 m, 1075 m, 1030 m, 970 m, 965 st, 855 s, 840 m, 745 m, 725 m, 715 cm^{-1}st.

F. Reaktionen von perfluoralkylsubstituierten Silylaminophosphanen und -arsanen

1. Darstellung und Eigenschaften der Ausgangsverbindungen

Silylaminophosphane und -arsane vom Typ $R_2E\text{-}N(SiMe_3)_2$ (E=P,As) sind seit einiger Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen[107-109]. Stereochemische Aspekte, wie die Rotationsbarrieren um die E-N-Bindung in Abhängigkeit von den Substituenten, sind von theoretischem Interesse [110]. Die leichte Spaltbarkeit der Silizium-Stickstoff-Bindung z.B. mit Halogeniden ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben [111,112].

$$\geq N\text{-}SiMe_3 \quad + \quad X\text{-}R \longrightarrow \geq N\text{-}R \quad + \quad X\text{-}SiMe_3$$

Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Zunahme der Energie durch Übergang einer Si-N-Bindung in eine Si-X-Bindung [113].

Tabelle 21: Durchschnittliche Bindungsenthalpien D^o_{298}(KJ/mol)

Si-N	330	Si-Cl	405	Si-F	595

Der größte Teil der Untersuchungen befaßt sich jedoch mit álkyl- oder arylsubstituierten Verbindungen, während die fluorhaltigen Analogen bislang vernachlässigt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über Reaktionen von CF_3- und C_2F_5-substituierten Aminophosphanen und CF_3-substituierten Aminoarsanen.

Während die fluorfreien Verbindungen in guten Ausbeuten zum Teil in "Eintopf-Reaktionen" zugänglich sind [107], sind $(R_f)_2P$- bzw. $(R_f)_2As$-Systeme nur unter größerem experimentellem Aufwand und nur im Gleichgewicht mit den mono- bzw.

trisubstituierten Spezies erhältlich. Das folgende Schema faßt die einzelnen Reaktionsschritte zusammen.

(1) $R_fCOOAg + I_2 \longrightarrow R_fI + CO_2 + AgI$ [9,10]

(2) $R_fI + E_x(E = P, As) \xrightarrow{210\text{-}220^\circ C} (R_f)_3E,\ (R_f)_2EI,\ (R_f)EI_2,\ EI_3$ [114-117]

(3) $(R_f)_2EI + 1/2\ HgCl_2 \longrightarrow (R_f)_2ECl + 1/2 HgI_2$ [118]

(4) $(R_f)_2ECl + LiN(SiMe_3)_2 \longrightarrow (R_f)_2E\text{-}N(SiMe_3)_2 + LiCl$ [110,119,120]

13a,b 14

13a : $R_f = CF_3$, E=P

13b : $R_f = C_2F_5$, E=P

14 : $R_f = CF_3$, E=As

Die Umhalogenierung in Gleichung (3) verbessert das Reaktionsverhalten der Phosphane bzw. Arsane gegenüber den Li-Amiden in (4). Die Variante mit $HgCl_2$ ist schneller als die Umsetzung mit AgCl [114]. Die Ausbeuten sind quantitativ. Nur im Falle des Arsens kann über das Dichlorid, analog zu (4), auch die diaminierte Verbindung 15 dargestellt werden.

$$F_3CAsCl_2 + 2\ LiN(SiMe_3)_2 \longrightarrow F_3CAs[N(SiMe_3)_2]_2 + 2\ LiCl$$

15

Bei den Verbindungen 13 - 15 handelt es sich um unzersetzt destillierbare, mittelviskose Flüssigkeiten, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar sind. Die Sauerstoffempfindlichkeit der Aminophosphane ist im Vergleich zu den Halogenphosphanen stark herabgesetzt.

Während das P-Dimethylaminophosphan mit CH_3I in glatter Reaktion das quarternäre Phosphoniumsalz bildet [108], ist die Elektronendichte am Phosphor in dem fluormethylsubstituierten Analogen soweit herabgesetzt, daß keine Reaktion mehr eintritt.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2 \\ (CF_3)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2\end{matrix} + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3PN(SiMe_3)_2]^+ I^- \quad (CF_3)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2 \not\longrightarrow$$

Die Unterschiede der P-N- zur As-N-Bindung werden am besten verdeutlicht durch die Spaltungsreaktion von $(CF_3)_2As\text{-}N[P(CF_3)_2]_2$ mit HX, die ausschließlich zu $(CF_3)_2AsX$ und $[(CF_3)_2P]_2NH$ führt [121].

2. Halogenierung der Silylaminophosphane und -arsane 13 und 14

Mit elementarem Chlor und Brom reagieren die Silylaminophosphane unter Trimethylhalogensilan-Abspaltung und Bildung der Halogen-Monophosphazene 16 und 17 [120].

$$(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2/X_2} \left[(R_f)_2\overset{X}{\underset{X}{P}}\text{-}N\begin{matrix}SiMe_3\\SiMe_3\end{matrix}\right] \longrightarrow (R_f)_2\overset{X}{P}{=}NSiMe_3 + Me_3SiX$$

16a,b · 17a,b

16a : $R_f=CF_3$, X=Cl

16b : $R_f=C_2F_5$, X=Cl

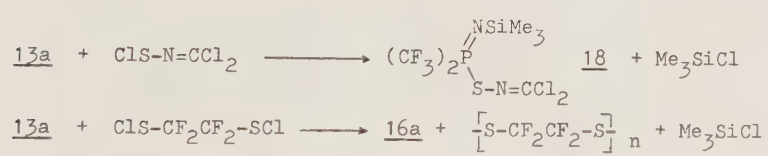
17a : $R_f=CF_3$, X=Br

17b : $R_f=C_2F_5$, X=Br

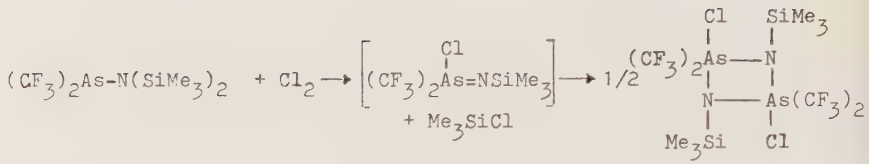
Das als primäres Reaktionsprodukt formulierte λ^5-Dihalogen phosphoran kann weder isoliert noch spektroskopisch nach-

gewiesen werden. Me_3SiX (X=Cl,Br,) wird sofort nach der oxidativen Addition abgespalten. Die Produkte 16 und 17 lassen sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren und zeigen unter diesen Bedingungen keine Tendenz zur Polymerisation. Die Chlorierung kann einfacher unter ähnlich schonenden Bedingungen mit SO_2Cl_2 durchgeführt werden. Mit SCl_2 entstehen ebenfalls die Chlorierungsprodukte 16a,b.

Weiterhin interessierte uns das Reaktionsverhalten von Sulfenylchloriden gegenüber den Silylaminophosphanen. Mit Chlorsulfenylisocyaniddichlorid erhalten wir das stabile Iminophosphoran 18, das wie 16 und 17 keine Tendenz zur Dimerisierung über die P=N-Doppelbindung zeigt. Die analoge Umsetzung mit dem difunktionellen 1,2-Bis(chlorsulfenyl)tetrafluorethan führt dagegen zu oligomerem 1,2-Dithiatetrafluorethan und 16a.

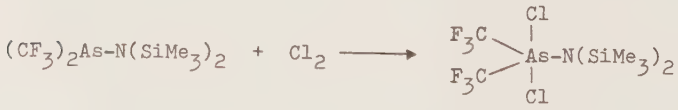


Mit dem größeren Atomabstand in der As-N-Bindung sollte die As-N-M-Wechselwirkung im Vergleich zur P-N-M-Wechselwirkung an Bedeutung verlieren. Diese Annahme wird durch unsere Ergebnisse bestätigt. Bei der Chlorierung von 14 läßt sich kein Chlor-Monoarsazen analog zu 16 nachweisen, sondern nur das Dimere Diazadiars(V)etidin 19 mit der Koordinationszahl 5 an den Arsenatomen [119,122].



19

Während viergliedrige Ringe mit der Baueinheit N_2P_2 in den letzten Jahren ausgiebig untersucht wurden [123], waren entsprechende Homologe des Arsens bisher nicht bekannt.
Wird die Chlorierung mittels ^{19}F-NMR-Spektroskopie verfolgt, so beobachteten wir in der Anfangsphase ein Signal bei -54.2ppm, das innerhalb 24h vollständig verschwindet, während das Signal bei -58,1ppm in der gleichen Zeit stärker wird und die Bildung von 19 anzeigt. Unsere Vermutung, daß das Signal bei -54,2ppm dem Monoarsazen zuzuordnen ist, traf nicht zu. Roesky und Bohra konnten zeigen, daß bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie von 1:1 ein stabiles Dichlorarsoran isoliert werden kann [124]. Diese Verbindung ergibt ein Signal im ^{19}F-NMR-Spektrum bei -54,2ppm.



Da keine weiteren Peaks während der Reaktion auftauchen, muß das nach Trimethylchlorsilan-Abspaltung gebildete Monomere $(CF_3)_2As(Cl)=NSiMe_3$ sofort zum Vierring dimerisieren. Es scheint, daß für Arsen im allgemeinen die Koordinationszahl 4 weniger stabil ist als für Phosphor.

2.1. Pyrolyse der Monophosphazene 16a,b und des Diazadiars(V)etidins 19

Die Verbindungen 16,17 und 19 weisen in geminaler Position Halogenatome (Cl,Br) und Trimethylsilylgruppen auf. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen sollte es möglich sein, die Trimethylhalogensilan-Abspaltung aus diesen Molekülen zu erzwingen.

Es zeigt sich jedoch, daß die Pyrolyse der Monophosphazene weder in einem hochsiedenden Lösungsmittel noch pur in abgeschmolzenen Ampullen zu reproduzierbaren einheitlichen Resultaten führt. Die Gasphasen-Pyrolyse im strömenden System nach Abb. 13 mit direkter massenspektroskopischer Untersuchung zeigt bis 250°C nur das Spektrum der Ausgangsverbindung.

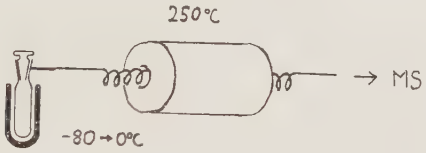
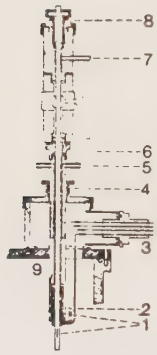


Abb. 13 Pyrolyse-Apperatur mit direkter Verbindung zum Massenspektrometer

Bock und Solouki untersuchten die Verbindungen 16a,b mittels kombinierter Kurzwegpyrolyse/Photoelektronenspektroskopie [125]. Dabei können Temperaturen über 1000°C erreicht werden. Durch die geringen Dimensionen zwischen Reaktions- und Nachweiszone können mit dieser Methode sehr kurzlebige Spezies nachgewiesen werden.



1 Ofen über Elektronenaustritts-Schlitz
2 Wasser-Kühlmantel
3 Stromzuführung
4 Feststellmutter
5 Wasserkühlung
6 Zentriervorrichtung
7 Vorpumpenanschluß
8 Einstellvorrichtung für Innenrohr
9 PES-Meßkammer

Abb. 14 Kurzwegpyrolyse-Anordnung [126]

Die drei Spektren in Abb. 15 zeigen, daß erst ab 700°C merkliche Zersetzung eintritt. Bei 900°C ist das charakteristische Bandenmuster von 16a verschwunden. Das Molekül wird jedoch bis zum P≡N abgebaut, wie der Literaturvergleich für die beiden Banden bei 11.8 und 12.5eV zeigt [127]. Die breite Bande zwischen 10.2und11.2eV kann C_2F_4 zugeordnet werden, die Doppelbande bei 12.7 und 12.8eV zeigt HCl an [126].
Ein Abbau in der Gasphase zu $(CF_3)_2P{\equiv}N$, einem Phosphanitril, oder Phosphazin, über eine Trimethylchlorsilan-Abspaltung können wir nicht nachweisen. Eine solche Verbindung wäre interessant, da, wegen der elektronegativen Reste am Phosphor, eine extrem kurze P-N-Bindungslänge zu erwarten ist [128].

Das Diazadiarsetidin 19 läßt sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur pyrolysieren [119]. Schon bei 150°C und 0.01 mbarwird in der in Abb.13 dargestellten Apparatur Trimethylchlorsilan abgespalten. Im Massenspektrum beobachten

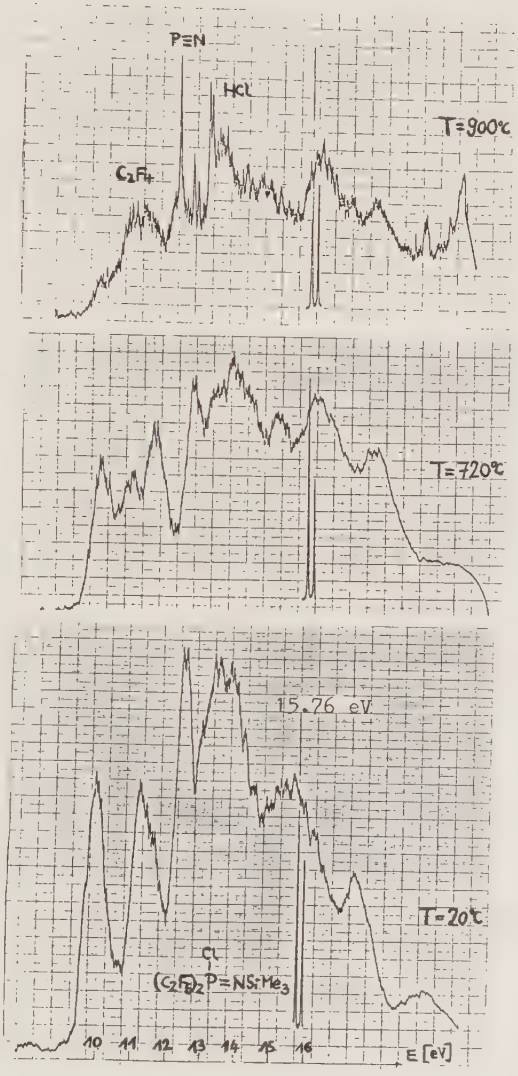


Abb. 15 Pyrolyse/PE-Spektren von 16b

wir einzig die Bildung des Trimeren und Tetrameren von $(CF_3)_2AsN$. Präparative Mengen können durch Erhitzen von 19 in n-Heptan erhalten werden. Nach 8h ist im ^{19}F-NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen und die Signale bei -60.8 und -62.8ppm zeigen die Bildung von $[(CF_3)_2AsN]_3$, 20 und $[(CF_3)_2AsN]_4$, 21 an. Nach Abziehen von Me_3SiCl und n-Heptan unter vermindertem Druck können 20 und 21 durch fraktionierte Sublimation bei 1mbar getrennt werden. Von 21 wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt. Abb. 16.

Unseres Wissens sind bisher nur die beiden Phenylarsazene $(Ph_2AsN)_n$ (n=3,4) strukturell charakterisiert [129-131]. Obwohl die Moleküle von 21 keine kristallographische Symmetrie besitzen, wird die lokale Symmetrie jedes Moleküls in guter Näherung durch die Punktgruppe $\bar{4}$ (S_4) wiedergegeben. Abb. 16 zeigt den Blick auf 21 entlang der Pseudo-$\bar{4}$ Achse. Die As- und N-Atome liegen abwechselnd um jeweils ± 38 und ± 63pm von der mittleren Ebene durch die acht Atome entfernt. Es liegen nur geringfügig unterschiedliche As-N-Bindungslängen vor. Bindungen zwischen Atomen, die auf einer Seite dieser mittleren Ebene liegen, sind etwas kürzer (Mittelw. 173.2(9)pm). Ein wesentlich ausgeprägterer Unterschied (167(3) zu 179(3)pm) liegt im $(Ph_2AsN)_4$ vor [129]. Das Trimere $(Ph_2AsN)_3$ zeigt keine Alternanz, der mittlere As-N-Abstand ist jedoch länger (175.8(4)pm) [130]. In der vorliegenden Ringkonformation sind vier CF_3-Gruppen axial und vier äquatorial angeordnet. Wie häufig zu beobachten, zeigen auch hier die Trifluormethylgruppen erhebliche thermische Bewegung um den As-C-Bindungsvektor.

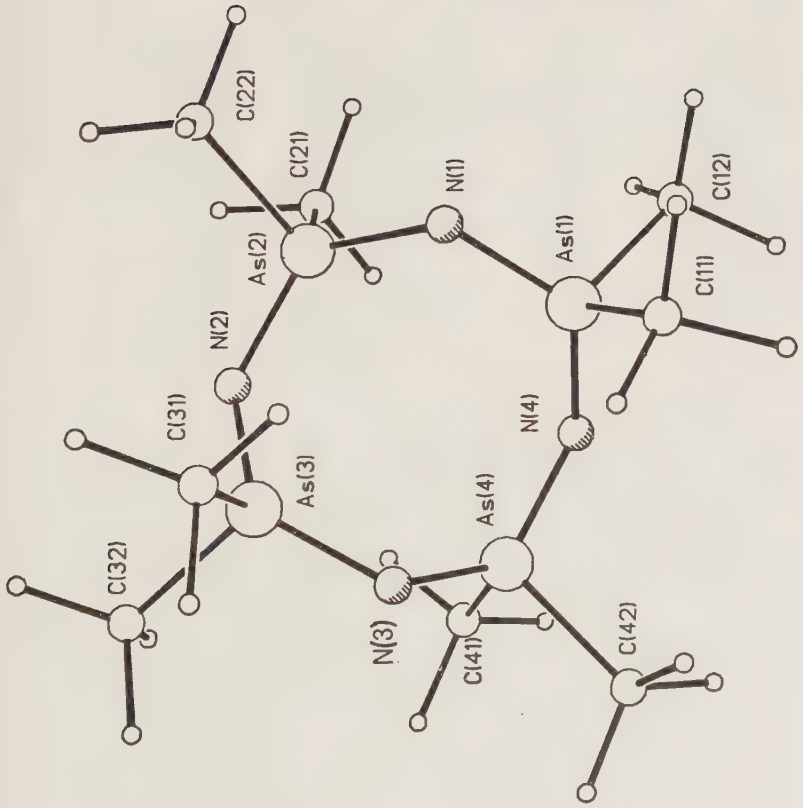


Abb 16 Molekülstruktur von 21

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 21

As(1)-N(1)	171.0(15)	As(1)-N(4)	173.1(12)
As(1)-C(11)	196.1(24)	As(1)-C(12)	195.2(21)
As(2)-N(1)	173.4(12)	As(2)-N(2)	172.5(11)
As(2)-C(21)	200.0(24)	As(2)-C(22)	198.2(21)
As(3)-N(2)	172.1(16)	As(3)-N(3)	171.7(14)
As(3)-C(31)	200.6(22)	As(3)-C(32)	198.6(14)
As(4)-N(3)	174.2(14)	As(4)-N(4)	171.4(12)
As(4)-C(41)	197.7(20)	As(4)-C(42)	198.0(24)

N(1)-As(1)-N(4)	125.6(5)	N(1)-As(1)-C(11)	101.6(9)
N(4)-As(1)-C(11)	113.5(9)	N(1)-As(1)-C(12)	108.2(8)
N(4)-As(1)-C(12)	102.6(8)	C(11)-As(1)-C(12)	103.6(9)
N(1)-As(2)-N(2)	124.8(7)	N(1)-As(2)-C(21)	112.9(7)
N(2)-As(2)-C(21)	103.1(7)	N(1)-As(2)-C(22)	103.8(7)
N(2)-As(2)-C(22)	109.4(6)	C(21)-As(2)-C(22)	100.3(10)
N(2)-As(3)-N(3)	124.9(6)	N(2)-As(3)-C(31)	114.8(8)
N(3)-As(3)-C(31)	101.4(8)	N(2)-As(3)-C(32)	101.2(7)
N(3)-As(3)-C(32)	110.1(7)	C(31)-As(3)-C(32)	102.5(8)
N(3)-As(4)-N(4)	124.8(6)	N(3)-As(4)-C(41)	114.4(6)
N(4)-As(4)-C(41)	103.0(7)	N(3)-As(4)-C(42)	101.7(9)
N(4)-As(4)-C(42)	109.6(7)	C(41)-As(4)-C(42)	100.9(9)
As(1)-N(1)-As(2)	123.8(7)	As(2)-N(2)-As(3)	123.9(7)
As(3)-N(3)-As(4)	122.9(9)	As(1)-N(4)-As(4)	123.5(8)

Tabelle 23 : Kristalldaten von 21

Raumgruppe $P\bar{1}$

Zellkonstanten $a = 991.2(5)$, $b = 1012.9(6)$, $c = 1432.8(7)$ pm

$\alpha = 108.21(4)$, $\beta = 96.03(4)$, $\gamma = 109.44(4)$ °

$Z = 2$, $D_{ber} = 2.406\ Mgm^{-3}$, $R = 0.069$

2.2. Diskussion der Spektren der Verbindungen 13 - 21

2.2.1. Infrarotspektren

Die IR-Spektren haben für die Charakterisierung der Substanzen und den Nachweis der Molekülstruktur geringere Bedeutung als die NMR-Spektren. Den Spektren der Me_3Si-substituierten Verbindungen 13 - 19 sind die CH-Valenzschwingungen bei ~2900cm^{-1}, die starken CH-Deformationsschwingungen bei 1260-1240cm^{-1}, und die ebenfalls starken $SiCH_3$-Pendelschwingungen bei ~840cm^{-1} gemeinsam. Mit hoher Intensität treten in allen Spektren die CF-Valenzschwingungen zwischen 1200-1100cm^{-1} auf[132]. Aus dem Vergleich der Spektren von 13a,b mit 16a,b und 17a,b ordnen wir die starken Absorptionen bei 940 bzw. 950cm^{-1} den PN-Valenzschwingungen von 13a,b zu [133]. Beide Banden verschwinden beim Übergang zu den Monophosphazenen.

2.2.2. NMR-Spektren

2.2.2.1. ^{19}F-NMR-Spektren

Die ^{19}F-NMR-Spektroskopie ist die ideale Sonde zur Reaktionskontrolle wie auch zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen. Für die CF_3-substituierten Phosphane resultieren Dubletts, deren Kopplungskonstanten $^2J_{FP}$ variieren können ($^2J_{FP}$=91Hz(13a), $^2J_{FP}$=128Hz(16a))[74]. Für die C_2F_5-Derivate beobachten wir wie erwartet zwei Signalgruppen. Die Dubletts bei tieferem Feld werden den β-Fluoratomen der CF_3-Gruppen zugeordnet. Die Kopplungskonstanten $^3J_{FP}$ betragen 10-23 Hz. Die Kopplung $^2J_{FP}$ der α-Fluoratome ist vier bis fünfmal größer. Im Spektrum des $(C_2F_5)_2PI$ sind die beiden Fluoratome innerhalb einer $-CF_2$-Gruppe nicht äquivalent und es resultiert ein ABX-Spektrum (X=^{31}P). Nicht äquivalente Methylen-Protonen

werden z.B. für $(C_2H_5)_2SBH_3$ [134], $(C_2H_5)_2SO_2$ [135] und $(C_2H_5)_2SO$ [135] beobachtet. Für $(C_2F_5)_2PCl$ dagegen finden wir nur ein Dublett. Diese Äquivalenz ist in 16b und 17b wieder aufgehoben und resultiert in je zwei Dubletts. Eine $^2J_{FF}$-Kopplung kann für keine der Verbindungen aufgelöst werden. Der Vergleich von 13a und 14 zeigt, daß das ^{19}F-NMR-Signal der Arsenverbindung um 8ppm nach tieferem Feld verschoben ist.

Tabelle 24: ^{19}F-NMR-Daten der Verbindungen 13 - 21 (CH_2Cl_2)

13a	-57.6, $^2J_{FP}$=33	13b	-82.5, $^3J_{FP}$=18, -114.5, -115.3
14	-51.5	15	-54.2 $^2J_{FP}$=38
16a	-72.2, $^2J_{FP}$=128	16b	-77.7, $^3J_{FP}$=10, -118.3, -119.2 $^2J_{FP}$=94
17a	-72.0, $^2J_{FP}$=125	17b	-76.7, -115.7, -117.3 $^2J_{FP}$=85
18	-74.0, $^2J_{FP}$=106	19	-58.1
20	-60.8	21	-62.8

2.2.2.2. ^{31}P-NMR-Spektren

In den ^{31}P-NMR-Spektren der Bis(trifluormethyl)-Verbindungen beobachten wir die erwarteten Septetts. Die Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Stickstoffatoms führt zu erheblicher Linienverbreiterung.

Die Monophosphazene 16b und 17b zeigen Pseudo-Quintetts mit zusätzlicher Aufspaltung bei 17b.

Tabelle 25: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen 13, 16 - 18 (CH_2Cl_2)

		13b	+48.2
16a	-37.9	16b	-37.3
17a	-50.5	17b	-49.1

2.2.3. Massenspektren

Die Silylaminophosphane 13a,b zeigen beide im EI-Massenspektrum den Molekülpeak mit mittlerer Intensität; im FI-Massenspektrum ist $(M)^+$ der einzige Peak. Bei den Monophosphazenen 16 - 18 können wir die Molekülpeaks nur noch mit Intensitäten <1% beobachten, dafür erscheint $(M-CH_3)^+$ mit mittlerer Intensität. Bei m/e <100 finden sich die typischen Bruchstücke von Me_3Si-substituierten Verbindungen wie (Me_3Si) 73, (Me_2SiH) 59 und $(MeSiH_2)$ 45 sowie (Me_2SiF) 77.
Auch die Cycloarsazene 20 und 21 ergeben die Molekülpeaks. Die Basispeaks sind den Bruchstücken $(M-CF_3)^+$ zuzuordnen.

2.3. Darstellung der Verbindungen 13 - 21

2.3.1. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 13b, Bis(trimethylsilyl)amino-bis(pentafluorethyl)-phosphan :

3.0g (10mmol) $(C_2F_5)_2PCl$ werden in 50ml n-Hexan vorgelegt. Bei -20°C werden 1.7g (10mmol) $LiN(SiMe_3)_2$, gelöst in 50ml n-Hexan, unter Rühren zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und weitere 24h rühren. Das ausgefallene LiCl wird mit einer Fritte (G3) abgetrennt und das Lösungsmittel bei 20°C/20mbar abgezogen. Anschließend wird bei 0.1 mbar

fraktionierend destilliert. Kp. 32-33°C/0.1mbar, Ausb. 2.7g(63%)

$C_{10}H_{18}F_{10}N_2P$	Ber.:	C 31.0 H 4.7
387.2	Gef.:	C 31.2 H 4.7

IR : 2950 m, 2880 s, 1320 m, 1303 st, 1290 m, 1255 st, 1205 sst, 1135 st, 1115 st, 965 m, 935 st, 840 st, 830 m, 800 m, 760 s, 740 m, 680 cm^{-1}s.

2.3.2. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 14, Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trifluormethyl)-arsan :

Zu einer Mischung von 2.2g$(CF_3)_{3-n}AsCl_n$(n=0-2) in 40ml n-Hexan wird bei -20°C eine Lösung von 1.0g$LiN(SiMe_3)_2$ in 40ml n-Hexan zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt 24h. Anschließend wird das LiCl abfiltriert und unreagiertes $(CF_3)_3As$ sowie Lösungsmittel bei 20°C/20mbar abgezogen. Aus dem Rückstand destilliert 14 bei 23°C/0.1mbar als farblose Flüssigkeit. Ausb. 0.8g

$C_8H_{18}AsF_6NSi_2$	Ber.:	C 25.8 H 4.8 F 30.6 N 3.8
373.3	Gef.:	C 26.5 H 5.2 F 30.6 N 3.8

IR : 2965 st, 2910 m, 2860 s, 1434 s, 1405 m, 1272 sst, 1258 sst, 1178 sst, 1132 sst, 1118 sst, 1096 sst, 890 sst, 865 sst, 848 sst, 828 sst, 805 sh, 760 m, 734 s, 722 st, 676 cm^{-1}m.

2.3.3. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 15, Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-trifluormethyl-arsan :

Aus dem in 2.3.2. anfallenden Rohprodukt wird 15 bei 75°C/0.1mbar herausdestilliert. Ausb. 1.5g

$C_{13}H_{36}AsF_3N_2Si_4$ Ber.: C 36.6 H 7.8 N 6.1
464.7 Gef.: C 33.8 H 8.0 N 5.9

IR : 2958 st, 2905 m, 1435 s, 1405 s, 1256 sst, 1180 sst, 1152 sst, 1108 sst, 1078 st, 1016 s, 965 sh, 922 sst, 902 sst, 868 sh, 848 sst, 792 st, 762 st, 732 s, 701 st, 672 cm^{-1}st.

2.3.4. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 16a,b ; Chlor-bis(trifluormethyl)bzw.(pentafluorethyl)-phosphan-trimethylsilylimid :

6 mmol 13a bzw. 13b in 10ml CH_2Cl_2 werden auf 0°C gekühlt und 6 mmol SO_2Cl_2 in 10ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft. Man rührt 1h bei Raumtemp.und zieht anschließend CH_2Cl_2 und Me_3SiCl bei 20mbar ab. Durch zweimalige Kondensation bei -50°C/0.01mbar erhält man reines, extrem hydrolyseempfindliches 16a bzw. 16b.

16a : Ausb. 1.5g(85%)

$C_5H_9ClF_6NPSi$ Ber.: C 20.6 H 3.1
291.6 Gef.: C 21.5 H 3.5

IR : 2975 m, 2910 s, 1433 sst, 1260 st, 1200 st, 1180 st, 1142 m, 1065 s, 915 s, 860 st, 845 st, 760 m, 690 m, 605 cm^{-1}m.

MS : m/e = 291 (M , 1%), 276 (M-CH_3, 65), 256 (M-Cl, 10), 222 (M-CF_3, 4), 218 (M-Me_3Si, 2), 180 (C_2F_4PNCl, 100), 164 (C_2F_5PN, 15), 156 ($F_2PNSiMe_3$, 30), 135 (CF_3PCl, 55), 130 (CF_2PNCl, 90), 122 ($PNSiMe_2F$, 30), 114 (CF_3PN, 50), 77 (Me_2SiF, 70).

16b : Ausb. 2.1g(88%)

$C_7H_9ClF_{10}NPSi$ Ber.: C 21.5 H 2.3

391.7 Gef.: C 22.9 H 2.6

IR : 2955 m, 2805 s, 1430 st, 1305 st, 1260 st, 1225 sst, 1160 st, 1145 st, 990 st, 860 st, 848 st, 758 m, 685 cm^{-1}s.

MS : m/e = 391 (M ,<1%), 376 (M-CH_3, 100), 356 (M-Cl, 5), 280 (C_4F_8PClN, 6), 256 ($C_2F_5PClNSiMe_3F$, 18), 272 (M-C_2F_5, 6), 180 (C_2F_4PClN, 23), 176 ($F_2PClNSiMe_2$, 25), 164 (C_2F_5PN, 27).

2.3.5. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 17a,b ; Brom-bis(trifluormethyl)bzw.(pentafluorethyl)-phosphan-trimethylsilylimin :

6 mmol 13a bzw 13b in 10ml CCl_4 werden auf 0°C gekühlt und 6 mmol Br_2 in 10ml CCl_4 langsam zugetropft. Anschließend werden CCl_4 und Me_3SiBr bei 20°C/ 20mbar abgezogen. Durch zweimalige Kondensation bei -50°C/0.01mbar erhält man reines, extrem hydrolyseempfindliches 17a,b.

17a : Ausb. 1.7g(82%) Kp.: 48°C/70mbar

$C_5H_9BrF_6NPSi$ Ber.: C 17.9 H 2.7

336.1 Gef.: C 19.0 H 3.0

IR : 2995 m, 2930 s, 1420 st, 1260 st, 1210 st, 1190 st, 1170 st, 1160 m, 1070 s, 860 st, 850 s, 760 m, 690 cm^{-1}s.

MS : m/e = 335 (M , 1%), 320 (M-CH_3, 37), 266 (M-CF_3, 4), 262 (M-Me_3Si, 4), 256 (M-Br, 6).

17b : Ausb. 2.0g(76%) Kp.: 70°C/70mbar

$C_7H_9BrF_{10}NPSi$ Ber.: C 19.3 H 2.1

436.1 Gef.: C 19.9 H 2.4

IR : 2950 m, 2880s, 1400 st, 1290 st, 1250 m, 1240 st, 1210 st, 1130 st, 1010 s, 970 st, 830 st, 780 st, 745 m, 665 s, 610 cm^{-1}s.

MS : m/e = 435 (M^+, 1%), 420 ($M-CH_3$, 100), 356 (M-Br, 6).

2.3.6. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 18:

3.0g (9.2mmol) 13a gelöst in 20ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C zu einer Lösung von 1.5g (9.2mmol) Cl_2CNSCl in 20ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 6h Rühren wird CH_2Cl_2 und Me_3SiCl bei 20mbar abgezogen. Bei 60-62°C/3mbar wird 18 aus dem Rückstand als schwach gelbe Flüssigkeit herausdestilliert. Ausb. 1.6g(54%).

$C_6H_9Cl_2F_6N_2PSSi$ Ber.: C 20.4 H 2.5 F 32.2
385.2 Gef.: C 21.1 H 2.6 F 32.9

IR : 2975 m, 2905 s, 1600 st, 1410 stbr, 1260 st, 1190 sstbr, 940 st, 845 st, 765 m, 700 s, 720 cm^{-1}s.

MS : m/e = 269 ($M-CH_3$, 100%, 2Cl).

2.3.7. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 19, 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrakis(trifluormethyl)-2,4,1λ^5,3λ^5-diazadiarsetidin:

1.4g (20mmol) Cl_2 werden zu einer Lösung von 7.0g (21mmol) 14 in 20ml CH_2Cl_2 bei -186°C einkondensiert. Nach Auftauen auf Raumtemp. wird 24h gerührt. Aus der Lösung kristallisiert 19 bei -30°C in Form farbloser Kristalle. 19 kann bei 40°C/1 mbar unzersetzt sublimiert werden. Ausb. 3.9g(56%)

$C_{10}H_{18}As_2Cl_2F_{12}N_2Si_2$ Ber.: C 17.9 H 2.7 Cl 10.6 N 4.2
671.2 Gef.: C 17.5 H 2.8 Cl 10.7 N 4.7

IR : 1258 sst, 1206 sst, 1188 sst, 1166 sst,1104 st, 1085 sh, 978 s, 882 sst, 852 sst, 828 sst, 810 sh, 766 s, 742 sst, 678 cm^{-1}s.

Smp. 116°C

2.3.8. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 20, Cyclotri[bis(trifluormethyl)]-λ^5-arsazen und 21, Cyclotetra[bis(trifluormethyl)]-λ^5-arsazen :

3.0g (4.5mmol) 19 werden 8h in n-Heptan am Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Thermolyse wird mittels ^{19}F-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Abziehen von Me_3SiCl und Lösungsmittel i. Vak. wird fraktionierend sublimiert. Bei 23°C/1mbar erhält man 0.75g(25%) 20 und bei 38°C/1mbar 0.9g(30%) 21. 20 wird aus CH_2Cl_2-CCl_4(1:1) umkristallisiert.

20

$C_6As_3F_{18}N_3$ Ber.: C 10.6 N 6.2

680.8 Gef.: C 10.7 N 6.1

IR : 1276 m, 1180 sst, 1162 sst, 1118 sst, 978 sst, 742 cm^{-1}m.

MS : m/e = 681 (M , 3%), 612 (M-CF_3, 100), 562 (M-C_2F_5, 7).

Smp.: 40°C

21

$C_8As_4F_{24}N_4$ Ber.: C 10.6 N 6.2

907.7 Gef.: C 10.3 N 6.1

IR : 1184 st, 1165 st, 1124 st, 986 m, 745 cm^{-1}s.

MS : m/e = 908 (M , 11%), 839 (M-CF_3, 100), 789 (M-C_2F_5, 6).

Smp. : 65°C

3. $(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ - Bausteine für PN_3S_2-Ringe

Bei der Umsetzung der Silylaminophosphane 13a,b mit dem cyclischen Schwefel-Stickstoff-Chlorid $S_3N_2Cl_2$ entstehen, nach ^{19}F-NMR-Spektroskopie, die P-Chlormonophosphazene 16a,b als Hauptprodukte. Weitere NMR-Signale sowie eine intensive rotviolette Färbung der Reaktionslösung lassen auf die Bildung zusätzlicher Produkte schließen. Nach Entfernen des Lösungsmittels können wir aus dem Produktgemisch durch mehrmalige Kondensation bei 20°C/20mbar rotviolette Flüssigkeiten isolieren. Die intensive Farbe und die ^{31}P-NMR-Signale von -40.6ppm für 22a und -36.8ppm für 22b sprechen gegen einen fünfgliedrigen S_3N_2-Ring mit exocyclischer S=N-Doppelbindung, wie er typisch für Reaktionen von $S_3N_2Cl_2$ und Aminen mit elektronenziehenden Gruppen ist [136-138]. Dies macht besonders der Vergleich der ^{31}P-NMR-Verschiebungen von 22 mit den Werten der Phosphane 13 deutlich ($(CF_3)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ = +41.7ppm, $(C_2F_5)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ = +48.2ppm). Außerdem finden wir im Massenspektrum keinen Molekülpeak für m/e = $(R_f)_2PN_3S_3$, dafür aber bei m/e = $(R_f)_2PN_3S_2$ mit einem Schwefelatom weniger.

$$(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2 + S_3N_2Cl_2 \rightarrow (R_f)_2PN_3S_2 \;\; 22a,b + 16a,b + 1/x\, S_x + Me_3SiCl$$

$$(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2 + S_3N_2Cl_2 \not\rightarrow (R_f)_2P\text{-}N{=}S_3N_2$$

Die Verbindungen 22a,b sind thermisch wenig stabil. Die reinen Verbindungen zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage. Durch Feuchtigkeit werden sie rasch hydrolysiert.

Zur Stabilisierung und Charakterisierung cyclischer Schwefel-Stickstoff-Spezies haben sich die Reaktionen mit Lewis-Säuren und Alkenen als hilfreich erwiesen. So können z.B. vom S_2N_2 mit $SbCl_5$ und BCl_3 stabile Lewis-Säure-Base-Addukte erhalten werden [139-141] und von S_4N_4 mit Norbornen und Norbornadien Cycloadditionsprodukte über zwei Schwefelatome isoliert werden [142,143].

Unsere Versuche mit Lewis-Säuren, wie BCl_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SbCl_5$, stabile Addukte darzustellen, führten zur Zersetzung. Bei der Zugabe von Norbornadien (C_7H_8) zu einer gekühlten Lösung von 22 a,b in Ether bildet sich ein farbloser Feststoff der Zusammensetzung $(R_f)_2PN_3S_2 \cdot C_7H_8$ 23a,b. Hierbei tritt vollständige Entfärbung auf. 23 kann aus einem 1:1:1-Gemisch von $CH_2Cl_2/CH_3CN/C_7H_8$ umkristallisiert werden und ist als Feststoff vollkommen stabil. In polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CH_3CN ist 23 jedoch nur bei Anwesenheit von überschüssigem C_7H_8 stabil, andernfalls läßt sich mittels ^{1}H-NMR- und ^{19}F-NMR-Spektroskopie nach einigen Tagen Zersetzung beobachten.

$$(R_f)_2PN_3S_2 \xrightarrow{C_7H_8} (R_f)_2PN_3S_2 \cdot C_7H_8 \quad \underline{23a,b}$$

23a : $R_f = CF_3$

23b : $R_f = C_2F_5$

Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 23a zeigt Abb. 16. Bei den intensiv rotviolett gefärbten Reaktionsprodukten des reduktiven Abbaus von $S_3N_2Cl_2$ handelt es sich somit um Phosphadithiatriazene. Mit Norbornadien reagieren diese in einer 3,5-Cycloaddition über zwei Schwefelatome zu den exo-Additionsprodukten 23.

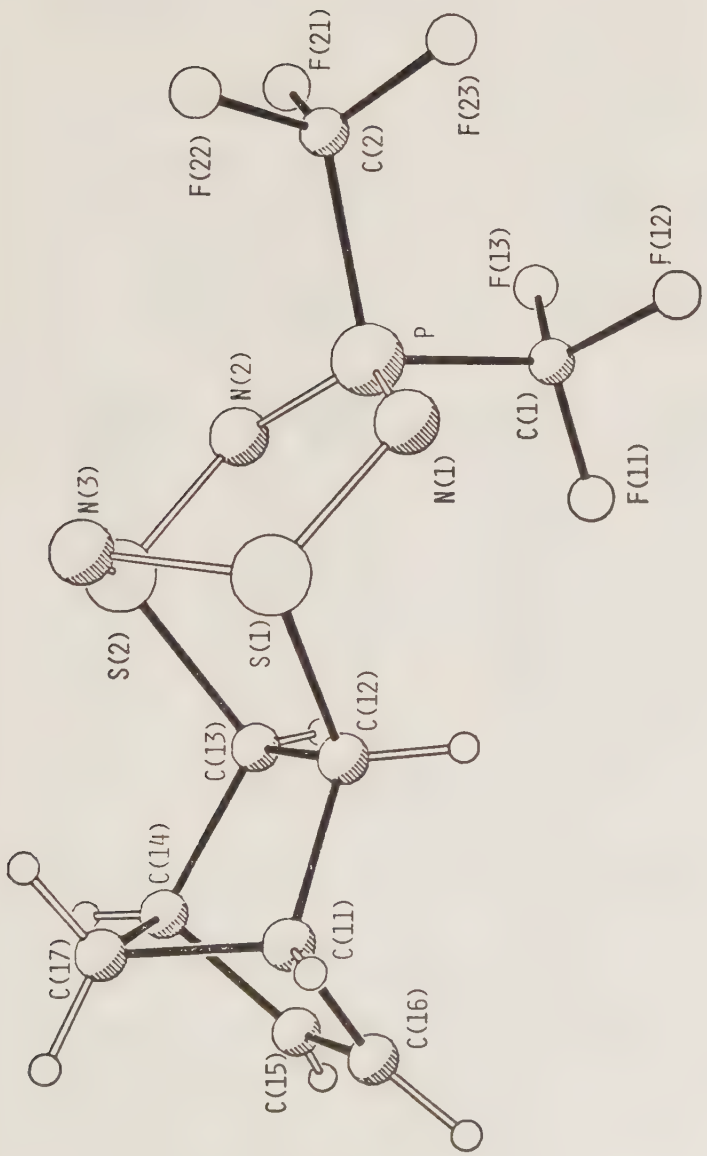


Abb. 17 Molekülstruktur von 23a

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 23a

S(1)-N(1)	164.9(6)	S(1)-N(3)	164.1(9)
S(1)-C(12)	183.0(11)	S(2)-N(2)	165.6(6)
S(2)-N(3)	163.8(9)	S(2)-C(13)	183.4(13)
N(1)-P	157.4(7)	N(2)-P	158.5(7)
P-C(1)	185.3(11)	P-C(2)	188.4(11)
C(17)-C(11)	153.9(14)	C(17)-C(14)	153.2(14)
C(11)-C(12)	155.6(11)	C(11)-C(16)	149.1(19)
C(12)-C(13)	154.0(13)	C(13)-C(14)	157.2(11)
C(14)-C(15)	149.9(20)	C(15)-C(16)	133.4(18)

N(1)-S(1)-N(3)	110.2(4)	N(3)-S(1)-C(12)	97.2(4)
N(1)-S(1)-C(12)	102.2(4)	N(2)-S(2)-N(3)	109.9(4)
N(3)-S(2)-C(13)	98.9(4)	N(2)-S(2)-C(13)	101.9(4)
S(2)-N(2)-P	116.1(4)	S(1)-N(1)-P	116.6(4)
N(1)-P-N(2)	123.1(3)	S(1)-N(3)-S(2)	108.9(4)
N(2)-P-C(1)	107.4(5)	N(1)-P-C(1)	108.0(5)
N(2)-P-C(2)	106.8(4)	N(1)-P-C(2)	108.7(5)
C(11)-C(17)-C(14)	93.0(7)	C(1)-P-C(2)	100.5(5)
C(17)-C(11)-C(16)	100.6(8)	C(17)-C(11)-C(12)	101.4(8)
S(1)-C(12)-C(11)	113.3(7)	C(12)-C(11)-C(16)	105.4(8)
C(11)-C(12)-C(13)	103.7(7)	S(1)-C(12)-C(13)	109.2(7)
S(2)-C(13)-C(14)	113.2(7)	S(2)-C(13)-C(12)	106.6(8)
C(17)-C(14)-C(13)	102.3(8)	C(12)-C(13)-C(14)	101.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)	103.7(8)	C(17)-C(14)-C(15)	100.3(9)
C(11)-C(16)-C(15)	106.5(12)	C(14)-C(15)-C(16)	108.2(12)

Tabelle 27 : Kristalldaten von 23a

Raumgruppe $P2_1/c$

Zellkonstanten $a = 1139.2(2)$, $b = 1082.7(1)$, $c = 1211.1(3)$ pm

$\beta = 115.60(1)$ °

$Z = 4$, $D_{ber} = 1.810$ Mgm^{-3}, $R = 0.0815$

Innerhalb des PN_3S_2-Gerüstes fällt die geringe Differenz in den unterschiedlichen SN-Abständen auf. Die größte Abweichung vom Mittelwert 164.9pm beträgt 1.0pm zwischen N(2)-S(2). Von der durch P,S(1),S(2) aufgespannten Ebene weichen N(1) um -5.8pm und N(2) um -4.4pm ab. N(3) befindet sich 84.4pm von dieser Ebene entfernt. Der Abstand S(1)-S(2), der mit 266.8pm um 6.8pm länger ist als der S-S-Abstand in S_4N_4, liegt noch im Bereich direkter S···S-Wechselwirkung. Der S-C-Abstand ist mit 183.2pm etwas geringer als im $S_4N_4 \cdot (C_7H_8)_2$ (185.1pm) [142,143].

Der reduktive Abbau zu dem Phosphadithiatriazen-System ist nicht auf das $S_3N_2Cl_2$ beschränkt. 23 entsteht auch in den Umsetzungen mit $S_4N_4Cl_2$ oder S_4N_5Cl.

$$\left.\begin{matrix} S_3N_2Cl_2 \\ S_4N_4Cl_2 \\ S_4N_5Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad 13a,b \longrightarrow (R_f)_2PN_3S_2 \qquad \underline{22a,b}$$

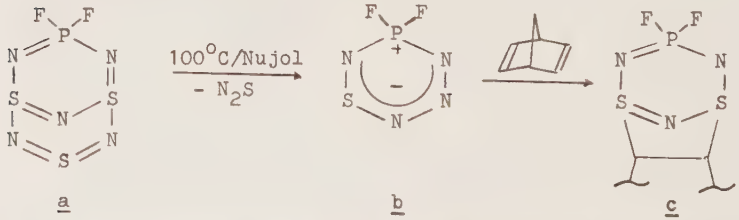
Da die Elektronendichte am Phosphoratom durch die elektronenziehenden Perfluoralkylgruppen herabgesetzt ist, ist als erster Reaktionsschritt der nukleophile Angriff des Aminophosphan-Stickstoffes auf ein Schwefelatom des SN-Ringes wahrscheinlich. Weitere Angaben über den Reaktionsmechanismus können wir nicht machen.

Das Phosphadithiatriazen-System wurde erstmals 1975 von Appel und Mitarbeitern bei Abbau-Reaktionen von S_4N_4 mit silyliertem Aminobis(imino)phosphoran isoliert [144,145]. Chivers et al. fanden drei weitere Derivate beim Abbau von S_4N_4 mit Diphos-

phanen. Mit R = CF_3 und C_2F_5 sind, neben den bereits bekannten Substituenten R = Me_3SiNH [144], Me, Ph und OPh [146], jetzt auch Verbindungen mit stark elektronenziehenden Resten zugänglich, deren Einfluß auf die Bindungsverhältnisse von Interesse sein sollte.

Wir versuchten weiterhin auf analoge Weise auch zu der Verbindung mit R =F zu gelangen, indem wir $F_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ mit $S_3N_2Cl_2$ und $S_4N_4Cl_2$ umsetzten. Als einzige phosphorhaltige Verbindung kann nach ^{31}P-NMR-Spektroskopie jedoch nur PF_2Cl nachgewiesen werden.

Kürzlich gelang es Chivers et al.[147] durch die Thermolyse des bekannten bicyclischen P-Difluorphosphathiazens a [148] das P-Difluorphosphadithiatriazen b zu erzeugen und als Norbornadien-Addukt c zu stabilisieren.



a b c

a ist durch Umsetzung von PF_5 mit $Me_3Si\text{-}NSN\text{-}SiMe_3$ zugänglich, und spaltet bei 100°C in Nujol das NSN-Fragment unter Bildung von blauem Phosphadithiatriazen ab. NSN-Eliminierung ist ein häufig beobachteter Prozess in der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Ringe [149,150].

Ein weiterer interessanter Zugang zu sechsgliedrigen Ringen mit dem N-S-N-S-N-Bauelement wurde vor kurzem in unserer Arbeitsgruppe gefunden [151]. Mit einem Übergangsmetallchlorid

wie VCl_4 reagiert S_4N_4, wahrscheinlich über $S_2N_2 \cdot VCl_4$ als Zwischenstufe, zum nahezu planaren VN_3S_2-Ring. Abb.18 zeigt die Struktur des dimeren $Cl_2VN_3S_2$, das über weitere V-N-Koordination polymere Ketten bildet. Im Gegensatz zu dem nucleophilen Abbau von S-N-Ringen mit Diphosphanen oder Aminophosphanen, handelt es sich hier um einen elektrophilen Angriff auf das S_4N_4.

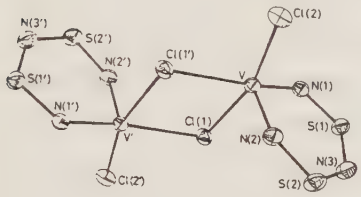
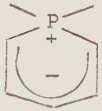


Abb.18 Molekülstruktur von $\left[Cl_2VN_3S_2\right]_2$

Die Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Phosphadithiatriazenen ist in vollem Gange [146,152]. Für eine qualitative Beschreibung ist ein Vergleich der drei folgenden Verbindungen nützlich.

a

b



c

Im Modell der HMO-Beschreibung, mit der Separation in σ- und π-Molekülorbitale, läßt sich das Trithiatriazyl-Anion a als 10π-Hückel-Aromat beschreiben [153]. Durch Substitution eines Schwefelatoms durch ein Phosphonium-Kation b werden zwei π-Elektronen abgezogen und in erster Näherung, das π-System auf die NSNSN-Einheit beschränkt. Die Analogie zu dem λ^5-Phosphorin c, mit seinen sechs π-Elektronen,

wird deutlich [154]. Dort können Parameter wie Photoelektronenspektrum und ^{13}C-NMR-Verschiebungen recht gut mit dem Modell eines " intramolekularen Salzes " ohne π-Wechselwirkung der Pentadienyl-Einheit mit dem Phosphor erklärt werden. Zur Erklärung der P-N- und P-C-Bindungsordnungen in b und c scheint es jedoch nötig zu sein, π-Bindungen zum Phosphor anzunehmen [146,154]. Für das hypothetische $H_2PN_3S_2$ (Punktgruppe C_{2v}) wurde von Chivers et al. eine ab initio-Rechnung durchgeführt und das erhaltene Energieniveauschema mit dem des $S_3N_3^-$(Punktgruppe D_{3h}) verglichen [146].

Tab. 28 gibt die Absorptionsmaxima von $R_2PN_3S_2$ im sichtbaren Bereich wieder.

Tab. 28: λ_{max} in nm (CH_2Cl_2)

R	C_2F_5	CF_3	Me	Ph	$NHSiMe_3$	F	OPh
λmax	522	526	543	550	570	573	583

Trotz der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Perfluoralkylgruppen verglichen mit Fluor, liegen die Absorptionsmaxima für R=CF_3 und C_2F_5 bei wesentlich niedriger Wellenlänge. Nach den Ergebnissen der durchgeführten ab initio-Rechnung wird den längstwelligen Absorptionen ein HOMO π^* $\longrightarrow$ LUMO π^*-Übergang zugeordnet [146].

3.1. Zersetzung von $(CF_3)_2PN_3S_2$

Wie bereits erwähnt, sind die Phosphadithiatriazene nicht sonderlich stabil. Im Falle von R=CF_3 und C_2F_5 zersetzen sie sich

bereits bei Raumtemperatur. Aus einer Probe von flüssigem $(CF_3)_2PN_3S_2$ scheiden sich nach einigen Tagen gelborange Kristalle ab. Durch mehrmaliges Sublimieren können diese von den flüssigen Bestandteilen abgetrennt werden. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $(CF_3)_2PN_2S$ 24. Das Massenspektrum, das einen Molekülpeak mit einer relativen Intensität von 100% bei m/e = 458 aufweist, sowie eine in CCl_4 osmometrisch bestimmte Molmasse von 562, belegen, daß es sich um ein Dimeres handeln sollte $[(CF_3)_2PN_2S]_2$ 24. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal und nach ^{13}C- und ^{19}F-NMR-Spektrum sind die CF_3-Gruppen magnetisch äquivalent.

Wie in Abb. 20 gezeigt, besteht 24 aus einem achtgliedrigen Ring mit 1,3-$P(CF_3)_2$-Einheiten [120]. Der Ring besitzt eine ungewöhnliche Dachstruktur; die N(2)-S(1)-N(3)-S(2)-N(4)- und N(4)-P(1)-N(1)-P(2)-N(2)-Hälften sind jeweils koplanar angeordnet (mittlere Abweichungen 0.6 bzw. 3.0pm), mit einem Winkel zwischen den Normalen von 48,5°. Senkrecht zu diesen zwei Ebenen liegt eine molekulare Symmetrieebene. Die vor kurzem von Chivers et al. [155] beschriebene Struktur von 1,3-$(Ph_2P)_2N_4S_2$ zeigt eine vollständig andere Konformation mit einem P-Atom oberhalb und dem anderen unterhalb der Ebene der restlichen Ringatome. In 24 sind die P-N-Bindungen erheblich kürzer und die P-C-Bindungen erheblich länger als in der Phenyl-substituierten Verbindung, außerdem sind die Bindungslängen in der -S-N-S-Einheit um 4.2pm kleiner als die anderen zwei S-N-Bindungslängen; in der Phenyl-Verbindung dagegen sind die entsprechenden Abstände 2.7pm größer. Die stärkeren P-N-π-Bindungen in 24 führen zu

einer partiellen Spaltung des π-Systems, mit lokalisierter -S-N-S-Einheit, während in $(Ph_2P)_2N_4S_2$ die π-Elektronen im Ring relativ delokalisiert sind. Dieses Beispiel zeigt besonders deutlich, welche drastischen Effekte die elektronenziehende Wirkung der CF_3-Gruppen auf die Molekülgeometrie haben kann. In Tab.29 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 24 denen von $(Ph_2P)_2N_4S_2$ gegenüber gestellt.

Chivers et al. [156] konnten ausgehend vom $Me_2PN_3S_2$ auch das 1,5-Isomere $Me_2P(NSN)_2PMe_2$ isolieren und strukturell charakterisieren. In Abb.19 erkennt man, daß das Molekül eine S-S-Bindung enthält. Leider können wir bislang kein solches Molekül mit CF_3- oder C_2F_5-Substituenten isolieren. Es wird vermutet, daß durch stark elektronenziehende Substituenten der PNS-Ring möglicherweise eingeebnet wird.

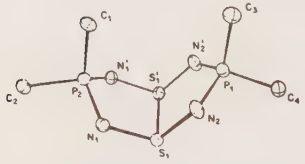


Abb.19 Molekülstruktur von $Me_2P(NSN)_2PMe_2$

Als Zersetzungsprodukte von $(CF_3)_2PN_3S_2$ lassen sich nur 24 und S_4N_4 gesichert nachweisen. Die Bildung von Cyclophosphazenen $[(CF_3)_2PN]_n$ ist jedoch wahrscheinlich.

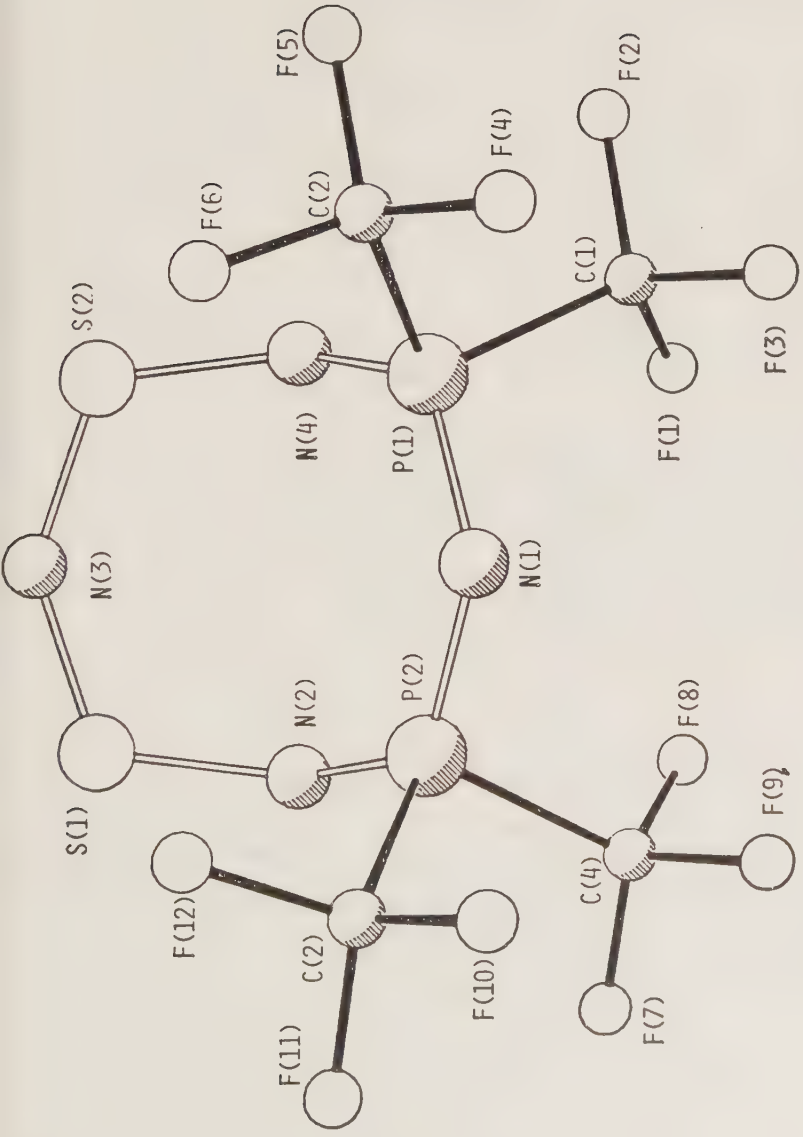


Abb. 20 Molekülstruktur von 24

Tabelle 29 : Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 24 und $(Ph_2P)_2N_4S_2$

24			$(Ph_2P)_2N_4S_2$
P(1)-N(1)	155.0(7)		158.5(3)
P(1)-N(4)	158.3(6)		161.0(4)
P(1)-C(1)	184.7(10)		181.4(5)
P(1)-C(2)	187.8(10)		177.9(4)
N(4)-S(2)	160.3(8)		156.2(4)
S(2)-N(3)	156.8(8)		158.9(2)
P(2)-N(1)	156.8(7)		
P(2)-N(2)	157.5(6)		
P(2)-C(3)	187.1(7)		
P(2)-C(4)	184.4(12)		
S(1)-N(2)	160.7(8)		
S(1)-N(3)	155.7(9)		
N(1)-P(1)-N(4)		123.1(4)	118.1(2)
N(1)-P(1)-C(1)		108.3(4)	109.2(1)
N(1)-P(1)-C(2)		104.0(4)	106.6(2)
N(4)-P(1)-C(1)		103.2(3)	109.4(2)
N(4)-P(1)-C(2)		112.5(4)	104.1(2)
C(1)-P(1)-C(2)		104.3(4)	109.0(2)
P(1)-N(1)-P(2)		131.6(3)	134.5(2)
P(1)-N(4)-S(2)		130.4(4)	134.5(2)
N(4)-S(2)-N(3)		115.5(4)	120.2(2)
S(2)-N(3)-S(1)		142.4(5)	144.1(4)

Tabelle 30: Kristalldaten von 24

Raumgruppe $P\bar{1}$

Zellkonstanten $a = 732.8(9)$, $b = 907.8(9)$, $c = 1260.2(25)$ pm

$\alpha = 69.72(10)$, $\beta = 89.13(10)$, $\gamma = 109.66(9)$ °

$Z = 2$, $D_{ber} = 2.078\ Mgm^{-3}$, $R = 0.0911$

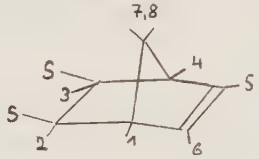
3.2. Diskussion der Spektren der Verbindungen 22 - 24

3.2.1. Infrarotspektren

Die starken Absorptionen der C-F-Valenzschwingungen liegen zwischen 1240 und 1120 cm^{-1}. Die Bande bei 1320 cm^{-1} im Spektrum von 24 läßt sich der P-N-"Streckschwingung" im NPNPN-System zuordnen [133].

3.2.2. NMR-Spektren

In den ^1H-NMR-Spektren der Norbornadien-Addukte 23a,b beobachten wir vier Signalgruppen. Die Zuordnung erfolgt in Anlehnung an die von Chivers et al. [146] untersuchten Verbindungen $R_2PN_3S_2$ mit R = Me, Ph und OPh. Die Resonanzsignale für $H_{1,4}$, $H_{2,3}$ und $H_{5,6}$ sind jeweils äquivalent, die beiden Protonen $H_{7,8}$ bilden ein A,B-Spinsystem. Dies stimmt überein mit der symmetrischen Cycloaddition über die zwei Schwefelatome.



Die in 22a,b äquivalenten R_f-Reste werden durch die Cycloaddition mit Norbornadien in einer Konformation eingefroren und ergeben im ^{19}F-NMR-Spektrum unterschiedliche Signale. Die δ-Werte sind im Vergleich zu den freien Phosphadithiatriazenen leicht nach höherem Feld verschoben. Die CF_3-Gruppen in 24 sind äquivalent. Sie ergeben ein Dublett im ^{19}F- und ein Dublett von Quartetts im ^{13}C-NMR-Spektrum.

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen von 22 - 24 liegen im Erwartungsbereich für $\lambda^4P(V)$-Atome [87].

Tabelle31 : ^{1}H-, ^{13}C-, ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen 22 - 24

	δ_H 1)	δ_C 2)	δ_F 2)	δ_P 2)
22a			-70.3, $^{2}J_{FP}$=116	-40.6
22b			-119.0, $^{2}J_{FP}$=80	-36.8
			-78.0, $^{3}J_{FP}$= 20	
23a	4.71($H_{1,4}$)		-77.9, $^{2}J_{FP}$=108	-27.1
	6.45($H_{2,3}$)		-73.7, $^{2}J_{FP}$=107	
	3.30($H_{5,6}$)			
	1.67, 1.33($H_{7,8}$)			
23b	4.75($H_{1,4}$)		-147.8, $^{2}J_{FP}$=80	-19.2
	6.52($H_{2,3}$)		-143.8, $^{2}J_{FP}$=80	
	3.38($H_{5,6}$)		-99.3, $^{3}J_{FP}$=40	
	1.68, 1.37($H_{7,8}$)			
24		120.1	-71.0, $^{2}J_{FP}$=123	-8.0
		$^{1}J_{CF}$=318,		
		$^{1}J_{CP}$=226		

1) in $CDCl_3$ 2) in CH_2Cl_2

3.2.3. Massenspektren

Die Norbornadien-Addukte 23a,b sind genügend stabil, um im 70eV-EI-Massenspektrum Molekülpeaks aufzuweisen. Die Alken-Abspaltung ist jedoch sehr begünstigt, sodaß $(C_7H_7)^+$ jeweils den Basispeak und $((R_f)_2PN_3S_2)^+$ den Peak mit zweitgrößter Intensität ergibt. Weitere charakteristische Peaks sind $(M-R_f)^+$ und $(M-2R_f)^+$. Im Spektrum von 24 ist der Molekülpeak gleichzeitig auch Basispeak. Peaks hoher Intensität treten nur noch bei niedrigen Massenzahlen auf: $(CF_3PN)^+$114, $(CF_3)^+$69 und $(NS)^+$46.

3.3. Darstellung der Verbindungen 22 - 24

3.3.1. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 22a,b; 1,1-Bis(trifluormethyl) bzw. (pentafluorethyl)cyclo-1λ^5-phospha-3,5-dithia-2,4,6-triazen:

(12.8mmol) $S_3N_2Cl_2$ werden in 50ml CH_2Cl_2 suspendiert und (12.8mmol) 13a bzw. 13b gelöst in 50ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. zugetropft. In einer exothermen Reaktion färbt sich die Reaktionslösung rasch tief rotviolett. Nach 24h wird von ausgefallenem Schwefel abfiltriert. Alles Flüchtige wird bei 0.01mbar in eine Falle gezogen. Den größten Teil des CH_2Cl_2 und Me_3SiCl trennt man anschließen bei 20°C/20mbar ab. Durch Kondensation bei -40°C/1mbar können 22a,b nach ^{19}F-NMR-Spektrum in ca. 80proz. Reinheit erhalten werden.

22a : Ausb. 0.67g(18%)

22b : Ausb. 0.96g(16%)

3.3.2. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 23a,b; Addukt von 1,1-Bis(trifluormethyl) bzw. (pentafluorethyl)cyclo 1λ^5-phospha-3,5-dithia-2,4,6-triazen an Nobornadien:

(2.2mmol) 22a bzw. 22b werden in 5ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren gibt man 1g(11mmol) Norbornadien C_7H_8 zu. Die Färbung verschwindet und ein farbloser kristalliner Feststoff fällt aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus $CH_3CN/CH_2Cl_2/C_7H_8$ im Verhältnis 1:1:1 umkristallisiert.

23a : Ausb. 0.74g(92%)

$C_9H_8F_6N_3PS_2$	Ber.:	C 29.4	H 2.2	F 31.0
367.3	Gef.:	C 29.1	H 2.4	F 30.3

IR : 3095 s, 1195 st, 1135 m, 1062 st, 1045 st, 808 m, 760 m, 742 cm^{-1}st.

Smp.: 167-168°C (Zers.)

23b : Ausb. 0.95g(92%)

$C_{11}H_8F_{10}N_3PS_2$ Ber.: C 28.3 H 1.7

467.3 Gef.: C 27.8 H 1.6

IR : 3085 s, 1305 m, 1228 st, 1145 st, 1058 st, 995 s, 968 m, 870 s, 808 s, 740 cm^{-1}m.

Smp. : 130-132°C

3.3.3. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 24; 1,1,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)cyclo-1λ^5,3λ^5-diphosph-5,7-dithia-2,4,6,8-tetrazen:

Man läßt 0.5g(1.8mmol) 22a 5d unter N_2-Atmosphäre stehen. Die entstandenen gelborangen Kristalle werden isoliert und durch zweimaliges Sublimieren bei 20°C/0.01mbar gereinigt. Ausb. 0.15g (18%).

$C_4F_{12}N_4P_2S_2$ Ber.: F 49.8 S 14.0

458.1 Gef.: F 49.6 S 13.9

IR : 1308 m, 1260 s, 1200 st, 1142 m, 1072 m, 1005 m, 862 s, 805 s, 765 s, 698 cm^{-1}s.

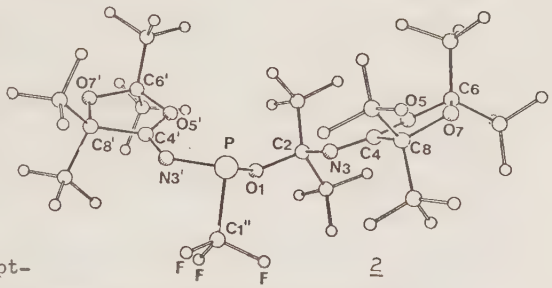
Smp. : 57-58°C

Mol-Masse : 562 (osmometrisch in CCl_4)

G. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue heterocyclische Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten (CF_3,C_2F_5) dargestellt. Der Einfluß dieser Substituenten auf Reaktivität und Struktur wurde untersucht. Als fluorhaltige Ausgangsverbindungen dienten $(CF_3)_2C{=}O$ (HFA), $(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ ($R_f{=}CF_3$, C_2F_5) und $(CF_3)_2As\text{-}N(SiMe_3)_2$.

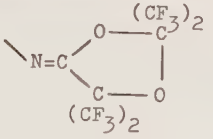
HFA reagiert mit kovalenten Nitrilen der V. und VI. Hauptgruppe in Gegenwart einer Base (NEt_3) unter äußerst milden Bedingungen.



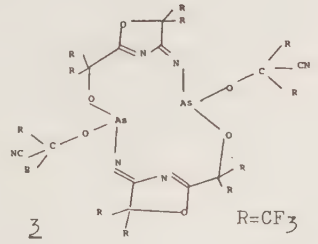
2

Bei Nitrilen der V.Hauptgruppe beobachten wir vollständige E-CN Bindungsspaltung (E=P,As,Sb). Mit $F_3CP(CN)_2$ resultiert das chirale Phosphan 2, das enantiomerenrein kristallisiert.

Allgemein werden bei Reaktionstemperaturen von -40°C "einkernige" Verbindungen erhalten. Das typische Strukturelement ist der Dioxacyclopentanylidenamin-Rest a. $As(CN)_3$ reagiert bei 0°C zu dem Tricyclus 3 mit zwei Arsenatomen im 14-gliedrigen Ringgerüst.

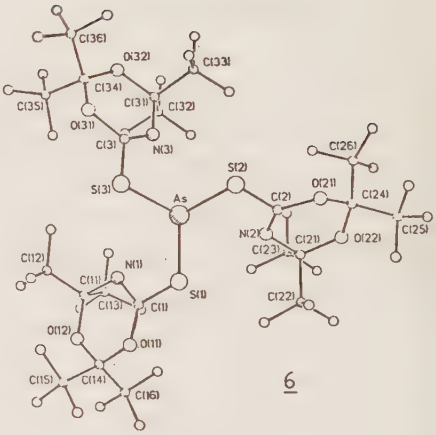


a



3

Mit $P(NCS)_3$ und $As(NCS)_3$ werden nicht die erwarteten Isothiocyanat- sondern Thiocyanatderivate erhalten. Nach vorgelagerter Isomerisierung erfolgt Addition von je zwei Molekülen HFA über die -S-C≡N-Dreifachbindungen. Oxidative Addition von HFA an Phosphor spielt in den basekatalysierten Reaktionen keine Rolle.



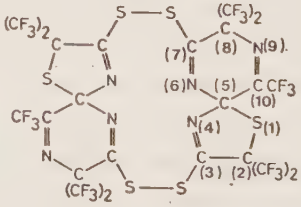
6

Die Anionen NCS^- und $NCSe^-$ reagieren unkatalysiert mit HFA. Abhängig von der Stöchiometrie können wir die ionische Verbindung 9 oder die Bisspiroverbindung 11 isolieren.

$$2\ (CF_3)_2C{=}O\ +\ NaNCS \longrightarrow \underset{\underline{9}}{(CF_3)_2C{=}N{-}C(CF_3)_2ONa}\ +\ COS$$

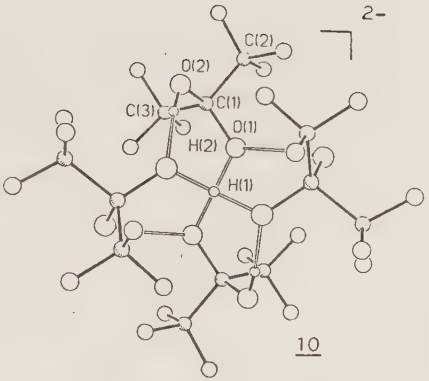
Das Hexafluorpropaniminderivat 9, das in einem Reaktionsschritt zugänglich ist, stellt eine interessante Ausgangsverbindung dar, mit der gleichzeitig vier CF_3-Gruppen übertragen werden könnten. In der Reaktion zu 11 wird das eingesetzte HFA vollständig deoxygeniert und zwei C-CF_3-Bindungen unter milden Bedingungen gespalten.

6 HFA + 6 NaNCS ⟶



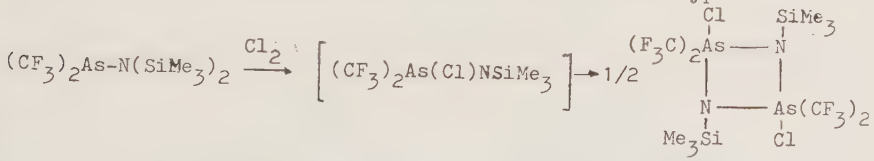
11

Hydrolyse von 9 in wässriger Ph_4PCl-Lösung ergibt das Salz 10, in dem isolierte, tetramere Dianionen vorliegen. Die röntgenographische Strukturbestimmung zeigt, daß zwei symmetrische und vier asymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.



10

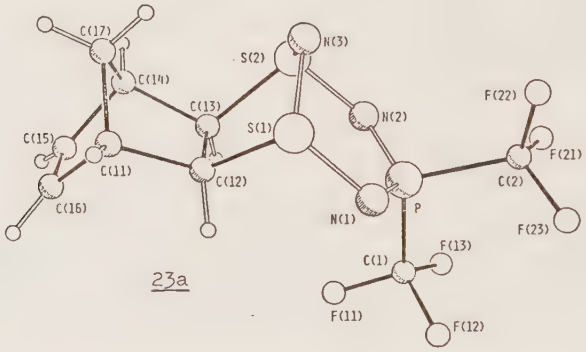
Die perfluoralkylsubstituierten Silylaminophosphane und -arsane $(R_f)_2E\text{-}N(SiMe_3)_2$ (E=P,As) wurden als Bausteine zur Übertragung der E-N-Einheit eingesetzt. Während die durch Halogenierung erhaltenen Monophosphazene, $(R_f)_2P(X)=NSiMe_3$ (X=Cl,Br) 16 und 17, als Monomere stabil sind, kann $(CF_3)_2As(Cl)=NSiMe_3$ nicht isoliert werden. Die Verbindung dimerisiert über die As=N-Doppelbindung zu dem Diazadiars(V)etidin 19 mit Arsenatomen der Koordinationszahl 5, der ersten Arsenverbindung mit diesem Strukturtyp.



19

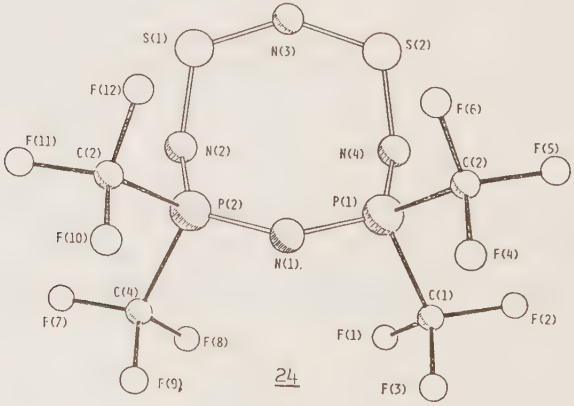
Pyrolyse von 19 in Lösung oder in der Gasphase wird ab ca. 100°C beobachtet. Me_3SiCl wird abgespalten und die Cycloarsazene $[(CF_3)_2AsN]_3$ 20 und $[(CF_3)_2AsN]_4$ 21 können isoliert werden.

Die cyclischen Schwefel-Stickstoff-Chloride $S_3N_2Cl_2$, $S_4N_4Cl_2$ und S_4N_5Cl werden von den Silylaminophosphanen nucleophil abgebaut. Neben den Chlor-Monophosphazenen 16 entstehen in allen drei Fällen intensiv rotviolette Phosphadithiatriazene $(R_f)_2PN_3S_2$ 22a,b , die als Norbornadien-Addukte 23a,b stabilisiert werden können.



23a

Bei Raumtemperatur zersetzen sich die Phosphadithiatriazene. Für R=CF_3 entsteht neben S_4N_4 der achtgliedrige $P_2N_4S_2$-Ring 24.



24

Die Herabsetzung der Elektronendichte im Ring durch die CF_3-Gruppen führt zu einer Störung des π-Systems mit lokalisierter S(1)-N(3)-S(2)-Einheit.

Die dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie in mehreren Fällen durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

H. Literaturverzeichnis

1) H. Moissan; Compt. rend. 102, 1543 (1886)

2) H. Moissan; Compt. rend. 103, 202 (1886)

3) H. Moissan; J. Dewar; Compt. rend. 136, 641 (1903)

4) H. Moissan; Ann. Chim. Phys. 24, 242 (1891)

5) Ullmanns Enzyclopädie der techn. Chemie 23, 468 (1983) Verlag Chemie, Weinheim

6) Ullmanns Enzyclopädie der techn. Chemie 11, 1589 (1976) Verlag Chemie, Weinheim

7) N. Fukuhara, L. A. Bigelow; J. Am. Chem. Soc. 63, 788 (1841)

8) A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan; J. Chem. Soc. 1948, 2188

9) A. L. Henne, W. G. Finnegan; J. Am. Chem. Soc. 72, 3806 (1950)

10) R. N. Haszeldine; Nature 166, 192 (1950)

11) R. N. Haszeldine; J. Chem. Soc. 1951, 584

12) J. Banus, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine; J. Chem. Soc. 1951, 601

13) G. A. Olah, C. U. Pittmann; J. Am. Chem. Soc. 88, 3310 (1966)

14) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch; Angew. Chem. 90, 552 (1978)

15) R. West, M. J. Fink, J. Michl; Science 214, 1343 (1981)

16) M. Yoshifuji, J. Inamato, K. Hirotsu, T. Higucki; J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)

17) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski; J. Am. Chem. Soc. 104, 5820 (1982)

18) J. Escudié; Tetrahedron Lett. 24, 3625 (1983)

19) K. Burger, J. Albanbauer, M. Eggersdorfer; Angew. Chem. 87, 816 (1975)

20) M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, R. Hubbart; J. Chem. Soc. (C) 1970, 1232

21) D. M. Lemal, L. H. Dunlap; J. Am. Chem. Soc. 94, 6562 (1972)

22) I. L. Knunyants, V. R. Polishchuk; Uspekhi Khim. 44, 685 (1975)

23) A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch; Can. J. Chem. 33, 453 (1955)

24) C. Woolf; C. A. 52,3205i (1958)

25) E. I. du Pont de Nemours & Co.; C. A. 64, 6502f (1966)

26) P. P. Rammelt, G. Siegemund; C. A. 97, 181732m (1982)

27) Farbwerke Hoechst AG; C. A. 60, 9147f (1964)

28) K. Keller; Privatmitt.

29) W. J. Middleton, W. H. Sharkey; J. Org. Chem. 30, 1384 (1965)

30) L. G. Anello, M. van der Puy; J. Org. Chem. 47, 377 (1982)

31) W. Batey, A. B. Trenwith; J. Chem. Soc. 1961, 1388

32) C. G. Krespan, W. J. Middleton; Fluorine Cemistry Reviews 1, 145 (1967)

33) E. L. Pace, A. C. Plansh, H. V. Samuelson; Spectrochim. Acta A 22, 993 (1966)

34) N. Walker, W. B. Fox, R. A. De Marco, W. B. Moniz; J. Magn. Resonance 34, 295 (1979)

35) L. H. Sutcliff, B. Taylor; Spectrochim. Acta A 28, 619 (1972)

36) R. L. Hilderbrandt, A. L. Anderson, S. B. Bauer; J. Phys. Chem. 74, 1586 (1970)

37) J. Emsley, D. Hall; The Chemistry of Phosphorus, Halsted Press, New York (1976)

38) R. F. Stockel; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1968, 1594

39) F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, A. S. Gulati; J. Org. Chem. 33, 3787 (1968)

40) R. K. Oram, S. Trippett; J. Chem. Soc., Perkin I 1973, 1300

41) E. Duff, D. R. Russel, S. Trippett; Phosphorus 4, 203 (1974)

42) N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick; Liebigs Ann. Chem. 167 (1982)

43) F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot; J. Am. Chem. Soc. 90, 6726 (1968)

44) G. V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler; Chem. Ber. 111, 3105 (1978)

45) A. J. Mukhedhar, V. A. Mukhedhar, M. Green, F. G. A. Stone; J. Chem. Soc. A 1970, 3166

46) J. Browning, M. Green, F. G. A. Stone; J. Chem. Soc. A 1971, 454

47) R. H. Neilson, D. W. Goebel; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 769

48) T. A. Bither, W. N. Knoth, R. V. Lindsey, W. H. Sharkey; J. Am. Chem. Soc. 80, 4152 (1958)

49) H. W. Roesky, J. Lucas, K.-L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber. in Vorber.

50) A. N. Pudovik, G. V. Romanov, V. N. Volkova; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim 8, 1884 (1982)

51) W. J. Middleton, D. C. England, C. G. Krespan; J. Org. Chem. 32, 948 (1967)

52) A. B. Burg; Inorg. Chem. 11, 3138 (1972)

53) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, P. Beck, H. Hoffmann; Tetrahedron Lett. 1961, 161

54) L. Horner; Pure Appl. Chem. 9, 225 (1964)

55) E. Bayer, G. Hafelinger; Chem. Ber. 99, 1683 (1966)

56) T. Hahn; Z. Kristallogr. 109, 438 (1957)

57) E. G. Cox, G. A. Jeffrey; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 207, 110 (1961)

58) R. F. Stockel; Tetrahedron Lett. 25, 2833 (1966)

59) W. R. Cullen, G. E. Styan; J. Organomet. Chem. 4, 151 (1965)

60) H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. 95, 1030 (1983)

61) J.-M. Lehn; Struct. Bonding 16, 1 (1973)

62) H. A. Shinner; Adv. Organomet. Chem. 2, 49 (1964)

63) I. H. Sabberwal, A. B. Burg; Inorg. Chem. 11, 318 (1972)

64) C. A. Wilkie, R. W. Parry; Inorg. Chem. 19, 1489 (1980)

65) B. M. Graybill, J. K. Ruff; J. Am. Chem. Soc. 84, 1062 (1962)

66) P. G. Kirk, T. D. Smith; J. Chem. Soc. A 1969, 2190

67) P. G. Kirk, T. D. Smith; J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 892 (1968)

68) K. Emerson, D. Britton; Acta Cryst. 17, 1134 (1964)

69) K. S. Dhathathreyan; Privatmitt.

70) J. K. Brown, K. J. Morgan; Adv. Fluor. Chem. 4, 253 (1965)

71) D. E. C. Corbridge; Phosphorus Chem. 6, 235 (1969)

72) F. A. Miller, S. G. Frankiss, O. Sala; Spectrochim. Acta 21, 275 (1965)

73) C. E. Jones, K. J. Coskran; Inorg. Chem. 10, 1536 (1971)

74) J. W. Emsley, L. Phillips, V. Wray; Fluorine Coupling Constants, Pergamon Press , Oxford (1977)

75) W. Bremser, B. Franke, H. Wagner; Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR-Spektroskopy, Verlag Chemie, Weinheim (1982)

76) H. C. Hill; Introduction to Mass Spectrometry, Heyden, London (1969)

77) K. Emerson; Acta Cryst. 21, 970 (1966)

78) M. Kuhn, R. Mecke; Chem. Ber. 94, 3010 (1961)

79) W. Lidy, W. Sundermeyer; Chem. Ber. 106, 587 (1973)

80) J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. W. Mathews; J. Org. Chem. 29, 2427 (1964)

81) R. Richter, B. Tucker, H. Ulrich; J. Org. Chem. 48, 1634 (1983)

82) G. Chioccola, J. J. Daly; J. Chem. Soc. A 1968, 568

83) E. Söderbeck; Ann. 419, 217 (1919)

84) D. B. Sowerby; J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 205 (1961)

85) K. Oba, F. Watari, K. Aida; Spectrochim. Acta 23, 1515 (1967)

86) H. W. Roesky, A. Müller; Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 265 (1967)

87) E. Fluck; Top. Phosphorus Chem. 5, (1965)

88) H. Fuess; Privatmitt.

89) N. Homsy; Privatmitt.

90) H. W. Roesky, N. Homsy, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. z. Veröffentlichung

91) E. Duff, S. Trippett, P. J. Whittle; J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 972

92) E. Breitmeier, G. Bauer; ^{13}C-NMR-Spektroskope, Thieme-Verlag, Stuttgart (1977)

93) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland; J. Am. Chem. Soc. 77, 6269 (1955)

94) E. L. Wagner; J. Chem. Phys. 43, 2728 (1965)

95) H. W. Roesky, J. Lucas, K. Keller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber. in Vorber.

96) W. J. Middleton, C. G. Krespan; J. Org. Chem. 30, 1398 (1965)

97) R. L. Hilderbrandt, A. L. Anderson, S. P. Bauer; J. Phys. Chem. 74, 1586 (1970)

98) W. J. Middleton, R. V. Lindsey; J. Am. Chem. Soc. 86, 4948 (1964)

99) J. Bergman, S. Bergman; Heterocycles 16, 347 (1981)

100) K. Burger, F.Hein; Liebigs Ann. Chem. 1982, 853

101) R. Roger, N. Neilson; Chem. Rev. 61, 1990 (1961)

102) W. J. Middleton, C. G. Krespan; J. Org. Chem. 32, 951 (1967)

103) W. J. Middleton, D. Metzger, D. C. England; J. Org. Chem. 38, 1751 (1973)

104) E. W. Abel, C. A. Burton; J. Fluorine Chem. 14, 105 (1979)

105) F. W. Röllgen; Nachr. Chem. Techn. Lab. 31, 174 (1983)

106) C. Javenaud, J. Eagles; Org. Mass Spectrom. 18, 93 (1983)

107) J. C. Wilburn, R. H. Neilson; Inorg. Chem. 18, 347 (1979)

108) D. W. Morton, R. H. Neilson; Organometallics 1, 623 (1982)

109) W. R. Cullen, H. J. Emeléus; J. Chem. Soc. 1959, 372

110) R. H. Neilson, R. C. Lee, A. H. Cowley; Inorg. Chem. 16, 1455 (1977)

111) H. W. Roesky, O. Petersen; Angew. Chem. 84, 946 (1972)

112) M. Diehl; Dissertation Univ. Frankfurt 1978

113) I. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. S. Poland; J. Chem. Soc. Dalton 18, 1943 (1972)

114) F. W. Bennett, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine; J. Chem. Soc. 1953, 1565

115) H. G. Ang, M. E. Redwood, B. O. West; Aust. J. Chem. 25, 483 (1972)

116) G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 2552

117) E. G. Walaschewski; Chem. Ber. 86, 273 (1953)

118) A. B. Burg, I. Singh; J. Am. Chem. Soc. 87, 1213 (1965)

119) R. Bohra, H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton 1983, 1011

120) H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber. 117, 1583 (1984)

121) J. Singh, A. B. Burg; J. Am. Chem. Soc. 88, 718 (1966)

122) H. W. Roesky, R. Bohra, W. S. Sheldrick; J. Fluorine Chem. 22, 199 (1983)

123) R. K. Harris, M. J. M. Metzger, O. Schlak, R. Schmutzler; Phosphorus Sulfur 11, 221 (1981)

124) R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, J. Fluorine Chem. i. Dr.

125) H. Bock, B. Solouki; Privatmitt.

126) H. Bock, B. Solouki; Angew. Chem. 93, 425 (1981)

127) M. Wu, T. P. Fehlner; Chem. Phys. Lett. 36, 114 (1975)

128) R. A. Shaw; Phosphorus Sulfur 4, 101 (1978)

129) D. M. Glick; Diss. Abstract., Sect. B 25, 5546 (1965)

130) L. K. Krannich, U. Thewalt, W. J. Cook, S. R. Jain, H. H. Sisler; Inorg. Chem. 12, 2304 (1973)

131) D. B. Sowerby; J. Chem. Soc. Dalton 23, 2527 (1974)

132) J. K. Brown, K. J. Morgan; Adv. Fluorine Chem. 4, 253 (1965)

133) D. E. C. Corbridge; The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds, Top. Phosphorus Chem. 6, 235 (1969)

134) T. D. Coyle, F. G. A. Stone; J. Am. Chem. Soc. 83, 4138 (1961)

135) H. Finegold; Proc. Chem. Soc. 1960, 283

136) H. W. Roesky, E. Janssen; Chem. Ber. 108, 2531 (1975)

137) H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer, B. Krebs; Chem. Ber. 109, 1358 (1976)

138) H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller; Chem. Ber. 110, 2695 (1977)

139) R. L. Patton, W. L. Jolly; Inorg. Chem. 8, 1389 (1969)

140) R. L. Patton, W. L. Jolly; Inorg. Chem. 8, 1392 (1969)

141) R. L. Patton, K. N. Raymond; Inorg. Chem. 8, 2426 (1969)

142) G. V. Ertl, J. Weiss; Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 155 (1976)

143) A. M. Griffin, G. M. Sheldrick; Acta Cryst. B31, 895 (1975)

144) R. Appel, M. Halstenberg; Angew. Chem. 88, 736 (1976)

145) J. Weiss; Acta Cryst. B32, 2272 (1977)

146) N. Burdford, T. Chivers, A. W. Cordes, W. G. Laidlaw, M. C. Noble, R. T. Oakley, P. N. Swepston; J. Am. Chem. Soc. 104, 1282 (1982)

147) N. Burford, T. Chivers, R. T. Oakley, T. Oswald; Privatmitt.

148) H. W. Roesky, O. Petersen; Angew. Chem. 85, 413 (1973)

149) T. Chivers, R. T. Oakley; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 702

150) T. Chivers, W. G. Laidlaw, R. T. Oakley, M. Trsic; J. Am. Chem. Soc. 102, 5573 (1980)

151) H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer; J. Chem. Soc. Dalton 1983, 1207

152) T. Chivers, R. T. Oakley; Top. Curr. Chem. 102, 117 (1982)

153) J. Bojes, T. Chivers, W. G. Laidlaw, M. Trsic; J. Am. Chem. Soc. 101, 4517 (1979)

154) W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter; J. Am. Chem. Soc. 98, 4410 (1976)

155) N. Burford, T. Chivers, J. F. Richardson; Inorg. Chem. 22, 1482 (1983)

156) N. Burford, T. Chivers, P. W. Codding, R. T. Oakley; Inorg. Chem. 21, 982 (1982)

Veröffentlichungen und Vorträge

1. Preparation of Trimeric and Tetrameric Bis(trifluormethyl)arsazane; X-Ray Study of $((CF_3)_2AsN)_4$
   R. Bohra, H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton 1983, 1011
2. Synthese und Struktur eines Makrocyclus mit einem Gerüst aus Arsen-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen
   H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. 95, 1030 (1983)
3. Disilylaminophosphane $(R_f)_2P\text{-}N(SiMe_3)_2$ - Bausteine für PN_3S_2 - Ringe
   H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber. 117, 1583 (1984)
4. 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraaza-1λ^3,5λ^3-diphosphabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione and a molybdenum complex
   H. W. Roesky, J. Lucas; Inorg. Synth., im Druck
5. Reaktionen von Hexafluoraceton mit Nitrilen der V. und VI. Hauptgruppe
   H. W. Roesky, J. Lucas, K.-L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber., z. Veröffentlichung
6. Reaktionen von Hexafluoraceton mit Thio- und Selenocyanat-Anionen
   H. W. Roesky, J. Lucas, K. Keller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Chem. Ber., z. Veröffentlichung

7. One-stage Synthesis and Crystal Structure of the Bisspirocycle $(C_{11}N_3F_{15}S_3)_2$
   H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick;
   J. Chem. Soc., Chem. Comm., z. Veröffentlichung
8. Cyclic and Bicyclic Compounds Containing P-P-Bonds
   J. Lucas, H. Djarrah, D. Amirzadeh-Asl, H. W. Roesky;
   3rd International Symposium on Inorganic Ring Systems
   Graz, 17.-22.9.1981
9. Fluoroalkylated Silylaminophosphanes and new Bicyclic Diphosphanes - Reactivity and Structures
   J. Lucas, D. Amirzadeh-Asl, H. Djarrah, H. W. Roesky;
   International Conference on Phosphorus Chemistry
   Nizza, 5.-9.10.1983
   Phosphorus Sulfur 18, 69 (1984)

Lebenslauf

Joachim Lucas	
geboren:	19.04.1954
Familienstand:	ledig
Eltern:	Karl Lucas, Angestellter
	Hildegard Lucas, geb. Grein

1961 - 1965	Boehle-Grundschule, Frankfurt/Main
1965 - 1966	Karmeliter-Schule, Frankfurt/Main
1966 - 1973	Leibniz-Gymnasium, Frankfurt-Höchst
Juni 1973	Abitur
Juli 1973 -	Wehrdienst,
Sept. 1974	Fähnrich d. Res.
WS 1974/75	Chemiestudium an der Joh.-W.-Goethe-
	Universität Frankfurt/Main
März 1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Jan. 1980	mündl. Diplom-Hauptprüfung
Febr. 1980 -	Anfertigung der Diplomarbeit unter Leitung
Jan. 1981	von Prof. Dr. H. W. Roesky
Febr. 1981 -	Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Febr. 1984	unter Leitung von Prof. Dr. H. W. Roesky

Akademische Lehrer :

Becker, Bock, Brehm, Comes, Fritz, Hartmann, Hensen, Kelm, Kessler, König, Kühlein, Kupcik, Martienssen, Müser, Nitsch, Offermanns, Papula, Quinkert, Rehm, Reinsch, Ried, Roesky, Sheldrick, Sterzel, Stohrer, Trömel, Wagner